

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS**  
Departamento de Química Inorgánica I



**TESIS DOCTORAL**

**Preparación y estudio de nanocomposites magnéticos con  
diferente potencial de empleo**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR**

**PRESENTADA POR**

**Pablo Arévalo Cid**

Directora

**Josefa Isasi Marín**

**Madrid, 2018**



**PREPARACIÓN Y ESTUDIO DE NANOCOMPOSITES  
MAGNÉTICOS CON DIFERENTE POTENCIAL DE EMPLEO.**

**Pablo Arévalo Cid**

**Memoria de Tesis Doctoral**

**para optar al Grado de**

**DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**Directora:**

**Josefa Isasi Marín**

**Facultad de Ciencias Químicas**

**Departamento de Química Inorgánica I**

**Madrid, 2016**









**RESUMEN:** TESIS DOCTORAL PABLO ARÉVALO CID

OBTENCIÓN DEL GRADO DE DOCTOR

**PREPARACIÓN Y ESTUDIO DE NANOCOMPOSITES MAGNÉTICOS CON  
DIFERENTE POTENCIAL DE APLICACIÓN.**

A día de hoy, el estudio de nanocomposites magnéticos se presenta como una línea de investigación bastante atractiva, considerando las particulares propiedades de los materiales obtenidos a escala nanométrica y sus diferentes aplicaciones.

Generalmente, las nanopartículas magnéticas de fórmula general  $MFe_2O_4$  con  $M = Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  y  $Ni^{2+}$  muestran comportamientos magnéticos diferentes en función del catión involucrado en la composición y del tamaño de partícula que conforma estas muestras. Un tamaño de partícula dentro del rango nanométrico genera el comportamiento superparamagnético de algunas muestras, permitiendo la modulación de su respuesta ante la presencia o ausencia de un campo magnético externo y, por consiguiente, su posible aplicación en biomedicina, (marcadores en resonancia magnética de imagen, en tratamientos de liberación controlada de fármacos, hipertermia magnética, etc.) o en Química del medio ambiente.

La tesis que se presenta se encuentra estructurada en tres partes y en ella se describe la síntesis de núcleos de composición  $MFe_2O_4$  con  $M = Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  o  $Ni^{2+}$  y su recubrimiento con cortezas diferentes (cortezas poliméricas biocompatibles y  $SiO_2$ -APTES) para la obtención de nanocomposites magnéticos. Los primeros con amplio potencial de aplicación en biomedicina y los segundos para su empleo como membranas adsorbentes de metales pesados.

En la primera parte se narran los resultados relativos a la síntesis de los núcleos por tres métodos de síntesis diferentes (coprecipitación, sol-gel y síntesis hidrotermal). Los datos de DRX revelan la obtención de muestras puras de composición  $MFe_2O_4$ , cuyas reflexiones se indexan en base a una simetría cúbica de grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  con  $Z = 8$ , compatible con el tipo estructural espinela inversa que se encuentra constituida por cadenas de octaedros  $[FeO_6]$  que comparten aristas a lo largo de las diagonales de las caras de un cubo, esas cadenas se unen a través de tetraedros  $[MO_4]$  con los que

comparten vértices. Se han observado ligeras variaciones en la intensidad de los máximos de difracción y en los parámetros de celda y distancias de enlace determinadas, relacionadas con el método de síntesis empleado en su preparación y con el radio del catión  $M^{2+}$  presente en la composición  $MFe_2O_4$ . Los refinamientos Rietveld de los datos de DRX de muestras del óxido  $Fe_3O_4$  han permitido cuantificar la proporción de fase maghemita ( $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ ) coexistente y el incremento de dicha proporción, al exponer una muestra al aire durante un largo periodo de tiempo. En todos los casos, el estudio morfológico llevado a cabo por TEM ha evidenciado la presencia de nanopartículas, siendo de menor tamaño las de muestras sintetizadas vía hidrotermal. Las medidas de la variación de la magnetización con el campo aplicado han revelado un comportamiento magnético diferente en función del catión  $M^{2+}$  involucrado en la composición. Las de hierro y níquel muestran un comportamiento prácticamente superparamagnético, mientras que las de cobalto se comportan como materiales ferrimagnéticos. Los valores de campo coercitivo más elevados se encuentran en las muestras sintetizadas por el método sol-gel. Las curvas FC/ZFC evidencia mayores temperaturas de bloqueo para las muestras de ferrita cobalto y también para la de ferrita de níquel sintetizada por sol-gel.

En la segunda parte se describe la síntesis por coprecipitación de muestras de la misma composición, pero con variación del surfactante adicionado al medio de reacción. Además de los surfactantes clásicos (ácido oleico (AO), dodecilsulfato sódico (SDS) y alcohol polivinílico (PVA), se utilizaron aceites de oliva con diferentes grados de acidez. Las nanopartículas más grandes se encuentran al añadir el ácido oleico como surfactante. El uso de aceites comerciales origina partículas algo más pequeñas, mientras que el alcohol polivinílico (PVA) propicia la obtención de las partículas más pequeñas. Los estudios de espectroscopia Mössbauer revelan un mayor porcentaje de la fase magnetita, en la muestra que se prepara con adición de ácido oleico. La adición al medio de dodecilsulfato de sodio (SDS) incrementa el porcentaje de la fase maghemita, mientras que la adición de aceites de oliva conduce a resultados semejantes al del ácido oleico, habiéndose obtenido muestras de  $Fe_3O_4$  no estequiométricas, en las que coexisten las fases magnetita y maghemita.

En la tercera parte se describen los ensayos de recubrimiento de los núcleos previamente sintetizados con las distintas cortezas. En nanocomposites  $MFe_2O_4$ -quitosano, los recubrimientos más eficaces y homogéneos se han encontrado tanto en

los núcleos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y como en los de muestras sintetizadas por coprecipitación. El incremento de glutaraldehído adicionado propicia el crecimiento del espesor del recubrimiento. Este mismo fenómeno se observa, aunque de manera más moderada, con el incremento del tiempo de la reacción del núcleo  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  con quitosano. Cuando esto sucede, las partículas recubiertas tienden a colapsar para finalmente llegar a formar agregados. La reducción de la magnetización a la saturación de los nanocomposites de quitosano se encuentra directamente ligada a la cantidad de materia orgánica presente en el composite. En los núcleos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizados por coprecipitación con adición de diferentes surfactantes, se encuentra que el surfactante empleado afecta al recubrimiento y que el único recubrimiento homogéneo se consigue en la muestra que contiene ácido oleico. La funcionalización de los núcleos con polietilenglicol (PEG) genera estructuras *core-shell* que muestran un recubrimiento homogéneo en los núcleos de magnetita y de ferrita de níquel y una dispersión de nanopartículas en la matriz polimérica en el nanocomposite de ferrita de cobalto. Además, bajas reducciones en el valor de la magnetización a la saturación se encuentran en todos los casos. El recubrimiento de los núcleos magnéticos con alcohol polivinílico (PVA) origina nanocomposites constituidos por una dispersión de las nanopartículas en el polímero. En todos los casos, el elevado porcentaje de materia orgánica presente en los nanocomposites conduce a grandes reducciones en la magnetización a la saturación. Una dispersión de nanopartículas en una matriz globular de polímero se encuentra en nanocomposites de poli(metacrilato de 2-hidroxietilo) (PHEMA) y, al igual que en los recubiertos con PVA, las reducciones en la magnetización a la saturación son elevadas. Las imágenes de TEM han evidenciado que el grosor de la coraza de sílice se incrementa con el tiempo de reacción y que este incremento lleva asociada una mayor reducción la magnetización a la saturación. La funcionalización con APTES produce una pérdida de la magnetización a la saturación con respecto a la de los nanocomposites de sílice. La espectroscopia UV-Vis confirma la utilidad de los nanocomposites de sílice con APTES como membranas de adsorción de cobre, ya que los valores de adsorción determinados son superiores a los recogidos en la bibliografía. Las muestras CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AO-S18N y HT- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ /S3N son las idóneas, considerando su enorme capacidad de adsorción, superior a los 200 mg de cobre adsorbido por g de muestra.



## **ABSTRACT: DOCTORAL THESIS PABLO ARÉVALO CID**

PhD DEGREE OBTENTION

### **PREPARATION AND STUDY OF MAGNETIC NANOCOMPOSITES WITH DIFFERENT POTENTIAL OF APPLICATION.**

Nowadays, the study of magnetic nanocomposites is presented as an attractive research topic, considering the particular properties of materials obtained at nanometric scale and their different applications.

In general, magnetic nanoparticles of general formula  $MFe_2O_4$  with  $M = Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  show different magnetic behaviors depending on the cation involved in the composition and the particle size of these samples. A particle size within the nanometric range generates the superparamagnetic behavior of some samples, allowing the modulation of its response in presence or absence of an external magnetic field and, consequently, its possible application in biomedicine (magnetic resonance imaging markers, controlled drug release treatments, magnetic hyperthermia, etc.) or in environmental chemistry.

The thesis structured in three parts describes the synthesis of cores  $MFe_2O_4$  composition with  $M = Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  or  $Ni^{2+}$  and their coating with different shells (biocompatible polymeric shells and  $SiO_2$ -APTES) to obtain the corresponding magnetic nanocomposites. The first type of shells possesses a great potential of application in biomedicine and the second ones, can be used as adsorbent membranes of heavy metals.

The first part describes the results related to the synthesis of cores by three different synthesis methods (coprecipitation, sol-gel and hydrothermal synthesis). XRD data reveal the obtaining of pure samples  $MFe_2O_4$  composition, whose reflections are indexed on the basis of a cubic symmetry of space group  $Fd\bar{3}m$  with  $Z = 8$ , compatible with the inverse spinel structure-type. This structure can be described by chains of  $[FeO_6]$  octahedra that share edges along the diagonals of the faces of a cube. These chains are joined through  $[MO_4]$  tetrahedra by sharing vertices. Slight variations have been observed in the intensity of the diffraction maxima and in the cell parameters and bond distances determined, related to both the synthesis method used in its preparation and the radius of the  $M^{2+}$  cation present in the composition  $MFe_2O_4$ . Rietveld refinements of the XRD data of  $Fe_3O_4$  oxide samples have allowed the quantification of

the percentage of maghemite phase ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) and its increase by exposing of the sample in air for a long period of time. In all cases, the morphological study carried out by TEM has evidenced the presence of nanoparticles, being of smaller size the ones of samples synthesized by hydrothermal. The measurements of the variation of the magnetization with the applied field have revealed a different magnetic behavior as a function of the  $\text{M}^{2+}$  cation involved in the composition. The cores of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  show a practically superparamagnetic behavior, while the cores of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  behave as ferrimagnetic materials. The highest coercive field values are found in samples synthesized by the sol-gel method and the higher blocking temperatures are found in the cobalt ferrite samples and in the cores synthesized by sol-gel

The second part describes the synthesis of samples of the same composition by coprecipitation, with variation of the surfactant added to the reaction medium. In addition to the classical surfactants (oleic acid (AO), sodium dodecylsulfate (SDS) and polyvinyl alcohol (PVA), olive oils with different acidity degree were used. Larger nanoparticles are found by adding oleic acid as surfactant. The use of commercial oils causes somewhat smaller particles, while polyvinyl alcohol (PVA) promotes the production of the smallest cores. The Mössbauer spectroscopy studies reveal a higher percentage of the magnetite phase in sample prepared with the addition of oleic acid. Sodium dodecylsulfate (SDS) increases the percentage of the maghemite phase, while the addition of olive oils leads to results similar to that of oleic acid, obtaining non-stoichiometric  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  samples, where magnetite and maghemite phases are present.

The third part describes the coating assays of the previously synthesized cores with the different shells. For  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ -chitosan nanocomposites, the most effective and homogeneous coatings have been found in both the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  core and the samples obtained by coprecipitation. The increase of added glutaraldehyde favors the growth of the coating thickness. This same phenomenon is observed, although in a more moderate way, with the increase of the time of the reaction of the  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  core with chitosan. When this happens, the coated particles tend to collapse to finally form aggregates. The reduction of the saturation magnetization of the chitosan nanocomposites is directly linked to the amount of organic matter present in the composite. In the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  core synthesized by coprecipitation with addition of different surfactants, it is found that the surfactant used affects the coating and that the only homogeneous coating is achieved for the oleic acid containing sample. The functionalization with polyethylene glycol

(PEG) generates core-shell structures that show a homogeneous coating on the magnetite and nickel ferrite cores and a dispersion of nanoparticles in the polymer matrix for the cobalt ferrite nanocomposite. In addition, low reductions in the value of magnetization at saturation are found in all cases. The coating of the magnetic core with polyvinyl alcohol (PVA) originates nanocomposites constituted by a dispersion of the nanoparticles in the polymer. In all cases, the high percentage of organic matter present in nanocomposites leads to large reductions in magnetization at saturation. A dispersion of nanoparticles in a globular polymer matrix is observed for poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) nanocomposites and, as in those coated with PVA, the reductions in magnetization at saturation are elevated. TEM images have shown that the thickness of the silica shell increases with the reaction time and that this increase is associated with a greater reduction in the magnetization at saturation. The functionalization with APTES produces a loss of the magnetization at saturation with respect to that of the silica nanocomposites. UV-Vis spectroscopy confirms the usefulness of the silica nanocomposites with APTES as copper adsorption membranes, since the determined adsorption values are superior to those collected in the literature. The CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-S18N and HT-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S3N samples are ideal considering their enormous adsorption capacity, higher than 200 mg of copper adsorbed per g of sample.





## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradecer a la Doctora Josefa Isasi Marín por darme la oportunidad de realizar esta Tesis, acoguéndome en su grupo, aguantando y disfrutando de todos los momentos de esta investigación. Por su pasión por el trabajo bien hecho y por ser un impulso para los más jóvenes.

Quiero dar las gracias a la Doctora M<sup>a</sup> Rocío Cuervo Rodríguez, con la cual empecé esta aventura, especialmente durante aquel año de Máster, donde aprendí todo lo que sé de trabajo en un laboratorio de orgánica.

Asimismo, agradecer al Departamento de Química Inorgánica I, dentro del cual he podido desarrollar mi trabajo, y en su nombre a sus directores durante este periodo, Emilio Morán y José Antonio Campo. Mención especial merece la ayuda prestada por su personal, Mati, Juan, Fernando y sobre todo, Puri.

A todos mis híbridos, a todos los que han pasado por el Grupo de Materiales Híbridos Inorgánicos-Orgánicos, porque de todos y cada uno me llevo una lección y un recuerdo.

Al grupo de paleomagnetismo de la Facultad de Ciencias Físicas de la UCM, dirigido por la Doctora M<sup>a</sup> Luisa Osete y muy en especial, a la Doctora Fátima Martín, no sólo por permitirme entrar en su laboratorio y prestarme su colaboración, sino también por su eterno apoyo, sus charlas sobre magnetismo y su inmensa amabilidad. También quisiera acordarme de la Doctora Sara Guerrero, con la que hace ya muchos años que empecé las medidas, y Saioa Arqueru, por su amabilidad y disponibilidad, pese a mi costumbre de buscarlas casi sin avisar.

Al grupo de cerámicas funcionales (Funceramics) del Instituto de Cerámica y Vidrio del CSIC. Su trabajo ha sido indispensable para la realización de esta Tesis. No importaba hacer muchos viajes a Cantoblanco, porque siempre había alguien que te recibía como uno de los suyos y con ganas de trabajar. A los Doctores Amador Caballero, Marco Peiteado, Teresa Jardiel y Mara Bernardo y al futuro Doctor Carlos Gumiel.

Al Doctor José Francisco Marco, del Laboratorio de caracterización “Ramón Gancedo” del Instituto de Química Física Rocasolano del CSIC. Gracias por aguantar todas las

idas y venidas, las muestras repetidas y por todo el trabajo invertido en esta investigación.

Al Doctor Ramón González Rubio y a todos los integrantes de su grupo, así como al Doctor José Emilio Fernández Rubio, Técnico del CAI de Espectroscopia y Correlación, por permitirme ampliar mi conocimiento en investigación.

A todo el personal de los CAI, que han permitido que esta Tesis llegue a buen puerto. A Julián, Julio, Juan Luis y Esteban por todo vuestro trabajo y ayuda.

A todo el personal de la Facultad de Ciencias Químicas, ya sea en Secretaría, Decanato, Conserjería, Biblioteca, Gerencia, personal de limpieza, mantenimiento... Su trabajo es lo que hace que una Facultad como esta siga adelante. Y en especial a Carmen, que nos adoptó como “sus niños” y siempre ha velado por nosotros.

Dado el tiempo invertido en todos mis estudios, todavía hay mucha gente a la que agradecer...

A Josefa, Pepi, Pepa... Por no ser sólo una directora de tesis, por ser maestra, porque gracias a ella he aprendido mucho más que ciencia. Por demostrar que *Las chicas son guerreras*, que hay que pelear por lo que se crea sea quien sea el enemigo. Por todos estos años, mil gracias.

A mis profesores del IES La Laguna de Parla, por toda su dedicación, por siempre tener un rato para mí cuando me acerco por allí y por todo su esfuerzo a la hora de formar a los jóvenes. Por hacer ver lo importante de *Aquellas pequeñas cosas*. A Amaya y a Piedad, de las cuales me he acordado más de una vez leyendo artículos en inglés.

Hay gente que me he llevado de mi paso por la Universidad y que valen más que cualquier título. A Ágata, por dejarme ser su positrón, por ver qué *No cambié*, por aquel desayuno en Vallekas, allí *Donde las calles no tienen nombre*, sin sentir *Vertigo*. A Evaristo, cuyo año compartiendo la química fue más que suficiente para que la amistad llegase más allá de cualquier *Geografía*. A Raúl, a Majadas, por aguantarme y echarme una mano estos últimos meses, sobre todo en la parte de los ¡Heavy Metal! A Jaime y Eva, mis señores doctores, porque esto es el fin de una era. Por apoyarme de cerca y de lejos, por esas raciones en el Riazor *Cuando fuimos los mejores*, por ser un referente para mí.

A todos mis magnetitos, a Javier, Estefanía y a Elena. A Carlos Ferrer, que le da cera a los autoclaves como nadie, ya sea con cítrico o con orín de caballo. Y como no, a Iván. Por todo el tiempo que hemos pasado juntos, desde esas primeras síntesis hasta las 3 de la tarde, los Excel, aquel Eslovaquia-Italia... Porque *Nunca el tiempo es perdido*, porque no te importaría cruzar *El Niágara en bicicleta* para tomarnos una, por todo... Weah!

A mis amigos, casi hermanos. A Sergio, por ser mi primer gran amigo, mi hermano mayor aunque naciese después de mí. Por esas tardes de chavales cantando *Tu calorro*, para desgracia de los que nos escuchaban. Por recordarme que por mucho que pase la vida, siempre se debe recordar de donde se viene. A Aitor y Laura, por cada una de las cenas de viernes, las charlas sobre todo, los disgustos del trabajo, los viajes a Valdestillas... Por vuestro apoyo para *llegar a ser el mejor, el mejor que habrá jamás* ;). A Esther, que tras tantos años me sigue aguantando. Por su constancia y por cómo hemos evolucionado juntos. Por todos los discos de boleros que me grabará. Y cómo no, a Gonzalo. A Gon, a mi hermano “el adoptado” como ya dicen en mi casa. Por estar juntos después de tanto tiempo pese a las idas y venidas de la vida. Porque mi vida no sería la misma sin esas noches hablando *Hasta el amanecer*, por nuestra afición por el fútbol y ¡el Aberdeen! Por estar siempre ahí y porque dure muchos años.

A mi mayor y mejor compañera de laboratorio-amiga Lorena ;). Porque esta Tesis no se entiende sin ti. Sin cientos de comidas “románticas”, sin los congresos juntos, sin las horas de metro y tren... Por ver juntos que *Hoy puede ser un gran día*, aunque haya que levantarse a las 2 de la mañana para hacerse cientos de kilómetros. Por todo lo aprendido y lo compartido, sólo decir *I’m yours*.

A mi familia de Extremadura, porque la familia está allí donde te quieren. A Paco y Carmen, porque su casa es como la mía. A Diego y Diana, a Braian y por supuesto a Leire, para que la lea cuando sea mayor. Pero no me puedo olvidar del resto de cuqueños, que me acogieron desde el primer día que pisé Valdestillas.

A mis padres Paco y Chelo y a mi hermana Eva, por apoyarme durante todos estos años, por ayudarme a seguir mis sueños y por hacerme ser así. Porque sin ellos no hubiera llegado nunca hasta aquí. Todas las veces que les dé las gracias son pocas.

A Ione, por ser toda mi vida. No habrá nadie que me haya aguantado o me aguante durante todo este tiempo como ella. Por ser quien me aporta la tranquilidad y la madurez que tanto me hacían falta. Porque siempre me ha apoyado y se ha sacrificado por esta Tesis tanto o más que yo. Por todo, Te Quiero.



A Raimunda y a Tana.





**Yo Pablo Arévalo Cid** autor de la tesis titulada: “Preparación y estudio de nanocomposites magnéticos con diferente potencial de empleo”, que se defendió en la Facultad de Ciencia Químicas el día 13 de febrero de 2017, hago entrega de este documento que refleja las erratas importantes detectadas en el documento electrónico entregado en su día en rectorado.

Solicito que estas erratas se corrijan antes de la subida al repositorio UCM de mi tesis.

He de señalar que estas correcciones no alteran de ningún modo, ni suponen cambio alguno el contenido de la tesis.

### **Fe de erratas**

Las páginas señaladas en este documento hacen referencia a la versión en pdf del documento y no a la numeración encontrada a pie de página en la Tesis y que hace referencia al índice.

#### **Página 6. Párrafo 2. Línea 4.**

Sustituir cuando se escribe: (PVA)

Por: (PVA))

#### **Página 6. Párrafo 3. Línea 2.**

Eliminar espacios sobrantes del párrafo:

En nanocomposites ....MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-quitosano

Para escribir: En nanocomposites MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-quitosano

#### **Página 40. Párrafo 1. Línea 2.**

Eliminar “a” del párrafo: denominado a este cociente

Para escribir: denominado este cociente

#### **Página 43. Párrafo 1. Línea 2.**

En el párrafo en el que se escribe: .....presentes en la cola.

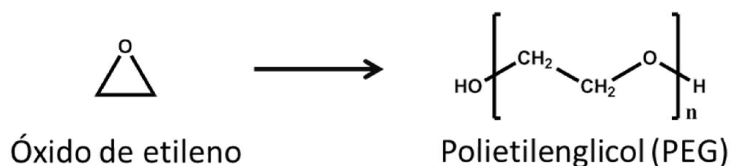
Sustituir: presentes en la cola

por: unidos a una cola hidrofóbica.

#### **Página 47. Figura del Polietilenglicol.**

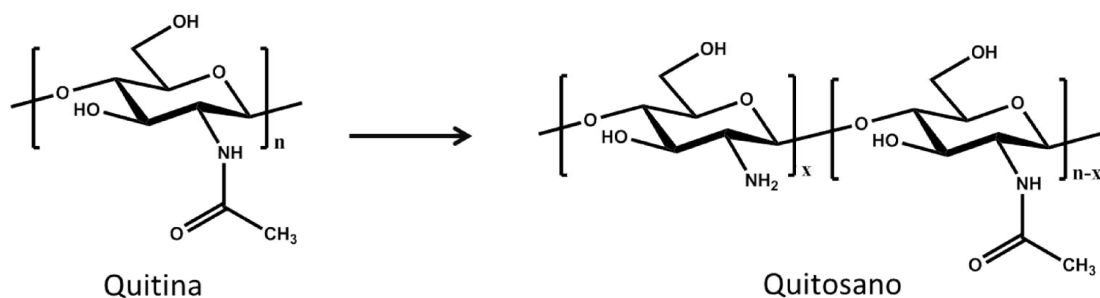
Sustituir la Figura por esta otra:





**Página 49. Figura del Quitosano.**

Sustituir toda la Figura por esta otra:



**Página 97. Párrafo 2. Línea 1.**

Sustituir el párrafo: se calientan sufren

Por: se calientan al aire sufren

**Página 109. Párrafo 3. Línea 2.**

Eliminar las comas de la frase: hacen, de la espectroscopia Mössbauer, una

Para escribir: hacen de la espectroscopia Mössbauer una.

**Página 109. Párrafo 4. Línea 2.**

Sustituir: en sólidos

Para escribir: por núcleos atómicos sin pérdida de energía por retroceso.

**Página 109. Párrafo 5. Línea 1.**

Eliminar : “~~En general,~~”

**Página 109. Párrafo 5. Línea 11.**

Sustituir el vocablo energía

Para escribir: anchura.

**Página 110. Párrafo 3. Línea 6 y posteriores.**

Sustituir lo que se escribe desde: Sin embargo, la.....llamados fonones

Para escribir en el lugar de este fragmento: Aun así, si la red no es lo suficientemente rígida, se pueden excitar vibraciones de sus átomos y la resonancia se puede destruir por excitación fonónica.

**Página 110. Párrafo 4.**

Sustituir en el párrafo 4 de la página 110: Cuando una muestra sólida se estudia por la espectroscopia Mössbauer, la muestra es expuesta a un rayo de radiación gamma y un detector mide la intensidad de la radiación del rayo transmitido a través de la muestra. Cabe señalar que los átomos presentes en la fuente que emite los rayos gamma deben ser del mismo isótopo que los átomos presentes en la muestra que los absorbe. Y, de hecho, una limitación importante que presenta la espectroscopia Mössbauer es la encontrar una fuente conveniente de rayo gamma. Usualmente, esto se suple empleando un padre radiactivo que decae al isótopo deseado. Así en la fuente para

Para escribir: Existen una serie de condiciones que se han de cumplir para observar el proceso de emisión y absorción resonante. Tanto el núcleo emisor como el absorbente han de pertenecer a compuestos sólidos. La energía de la transición ha de ser lo suficientemente baja como para no provocar una desactivación fonónica. El parámetro que cuantifica la fracción de este tipo de procesos sin vibración de la red se conoce como factor f. Este parámetro es dependiente de la masa del núcleo Mössbauer, de la temperatura de Debye del compuesto o de la temperatura de la muestra. Además, el núcleo de interés ha de tener una abundancia isotópica favorable. Teniendo en cuenta estas estrictas condiciones, los isótopos más favorables para la realización de experimentos Mössbauer son el  $^{119}\text{Sn}$  y el  $^{57}\text{Fe}$ , siendo este último isótopo de interés en esta tesis. Para

**Página 110. Párrafo 4. Línea 8.**

Sustituir: consiste en

Para escribir: se utiliza una fuente

**Página 110. Párrafo 4. Línea 9.**

Sustituir: decaimiento beta a un estado excitado

Para escribir: captura electrónica, pasando a

**Página 110. Párrafo 4. Línea 9.**

Sustituir: de tierra

Para escribir: fundamental,

**Página 110. Párrafo 4 y Página 111. Párrafo 1. Línea 1 y posteriores.**

Eliminar: ~~Del Técnicas experimentales mismo modo, la energía del rayo gamma debe ser relativamente baja, de lo contrario el sistema tendrá una baja fracción libre de retroceso resultando una pobre relación de señal/ruido y requiriendo tiempos largos de colección.~~

**Página 111. Párrafo 2. Línea 2 y posteriores.**

Sustituir: una fracción significativa de los mismos no perderá energía para retroceder y, por tanto, esa fracción tendrá prácticamente la energía requerida para ser absorbida por los átomos del blanco (las únicas diferencias van a ser atribuibles al ambiente químico del blanco) que es lo que se desea observar. Cabe indicar que la energía del rayo gamma de la fuente también es variada con el efecto Doppler, acelerándolo a través de un rango de velocidades con un motor lineal.

Para escribir: se producirá la absorción de una fracción significativa por los átomos del blanco. Sin embargo, si el ambiente químico del emisor y el absorbente son diferentes, se producirán variaciones en los niveles nucleares por interacciones eléctricas y magnéticas, conocidas como interacciones hiperfinas. Estas variaciones, aunque pequeñas ( $10^{-8}$  eV), pueden llegar a romper la resonancia. Para evitarlo, la energía del emisor se puede modular mediante la utilización del efecto Doppler, acelerándolo a través de un rango de velocidades con un motor lineal, logrando modificaciones del mismo orden que las interacciones hiperfinas.

**Página 111. Párrafo 3.**

Sustituir: Por su extremada resolución, la espectroscopia Mössbauer puede detectar incluso cambios sutiles en el entorno nuclear de los átomos. Típicamente, hay tres tipos de interacciones nucleares que son observadas: desplazamiento isomérico, desdoblamiento cuadrupolar, y desdoblamiento magnético [13].

Para escribir: La elevada resolución de la espectroscopia Mössbauer permite detectar ligeras variaciones en los niveles de energía nucleares. Es necesario para ello tener en consideración los tres principales tipos de interacciones hiperfinas [13]:

**Página 111. Párrafo 4. Líneas 1-3.**

Sustituir: Desplazamiento isomérico: suma del desplazamiento químico y del desplazamiento térmico que refleja el enlace químico de los átomos y está relacionado con la densidad electrónica en el núcleo.

Para escribir: Interacción monopolar eléctrica: Debida a la interacción de Coulomb entre la carga nuclear y la densidad de electrones dentro del volumen nuclear.

**Página 111. Párrafo 4. Líneas 1-3.**

Sustituir: El desplazamiento es observado en los espectros como desplazamiento (tanto a la izquierda como a la derecha) de todos los picos correspondientes a un entorno atómico particular.

Para escribir: Se produce una variación de la posición de todos los picos correspondientes a un entorno atómico particular, conocido como desplazamiento isomérico ( $\delta$ ).

**Página 112. Párrafo 1. Líneas 2-3.**

Sustituir: con un número cuántico azimutal  $l$  (momento angular) de valor superior a  $1/2$

Para escribir: con  $I > 1/2$

**Página 112. Párrafo 2. Línea 1.**

Sustituir: Desdoblamiento magnético o Zeeman: resultado de la

Para escribir: Interacción magnética:

**Página 112. Párrafo 2. Línea 3.**

Sustituir: un aumento de

Para escribir: una ruptura de

**Página 112. Párrafo 2.**

Añadir al final del párrafo: El parámetro que cuantifica esta interacción es el campo magnético hiperfino (H).

**Página 113. Párrafo 1. Página 113**

Sustituir el Párrafo 1: En todos aquellos casos en los que tiene lugar tanto la interacción cuadrupolar como la interacción magnética, el espectro todavía va a estar constituido por seis picos, aunque las posiciones de los picos se desplazarán dependiendo de la energía relativa de cada tipo de interacción. Los tres parámetros de Mössbauer descritos con frecuencia pueden ser usados para identificar un compuesto particular.

Para escribir el siguiente texto:

Para compuestos como la magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , en los que coexisten la interacción cuadrupolar como la interacción magnética, el espectro todavía va a estar constituido por seis picos, aunque las posiciones de los picos se desplazarán dependiendo de la energía relativa de cada tipo de interacción. Los tres parámetros de Mössbauer descritos (desplazamiento isomérico  $\delta$ , desdoblamiento cuadrupolar  $\Delta$  y campo magnético hiperfino H) con frecuencia pueden ser usados para identificar un compuesto particular.

Página 113. En el Pie de Figura 10 se escribe:

Sustituir para escribir: Espectrómetro Mössbauer del laboratorio de análisis de superficies y Espectroscopía Mössbauer del Instituto de Química Física Rocasolano (CSIC).

**Página 151. Párrafo 1. Líneas 1 y 2. Unir HT- y  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$**

Para escribir: HT-  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  en la misma línea

**Página 168. Párrafo 1. Línea 8. Unir M- y O**

Para escribir: MO en la misma línea

**Página 185. Párrafo 2. Sustituir: (d) CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$**

Para escribir: (d) CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AO

**Página 192. Párrafo 2. Línea 2. Unir CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AO- y Q**

Para escribir en la misma línea: CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AO-Q

**Página 192. Última línea.** Sustituir  $M_r/M_s$

por  $M_r/M_s$ .

**Página 207. Párrafo 2. Línea 10.** Unir CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q- y GA2

Para escribir en la misma línea: CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA2

**Página 216. Última línea.** Sustituir CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q12)

Para escribir eliminando el paréntesis: CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q12

**Página 218. Párrafo 2. Línea 2.** Unir CP- y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO

Para escribir en la misma línea CP- Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO

**Página 218. Párrafo 2. Línea 12.** Unir CP- y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO

Para escribir CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO en la misma línea.

**Página 240. Párrafo 1. Líneas 1 y 2.** Reducir el interlineado entre ambas.

Estos cambios han sido aprobados por la directora de Tesis Dra. Josefa Isasi Marín que firma el presente documento

En Madrid, a 13 de marzo de 2017

Josefa Isasi Marín

# **Índice**

## **Capítulo 1. Introducción.**

1.1.	Marco e interés general de los polímeros magnéticos .....	3
1.2.	Núcleos magnéticos de tipo espinela .....	5
1.2.1.	Magnetismo en espinelas .....	7
1.2.2.	Magnetismo a escala nanométrica .....	12
1.3.	Preparación de nanopartículas de composición $MFe_2O_4$ con $M = Fe, Co$ o $Ni$ .....	17
1.3.1.	Método de coprecipitación .....	17
1.3.2.	Síntesis sol-gel .....	19
1.3.3.	Síntesis hidrotermal .....	20
1.4.	Empleo de nanopartículas magnéticas en biomedicina.....	21
1.4.1.	Corazas poliméricas de uso común.....	22
1.4.2.	Nanocomposites magnéticos .....	26
1.4.2.1.	Sistema $Fe_3O_4$ @recubrimiento.....	27
1.4.2.2.	Sistema $CoFe_2O_4$ @recubrimiento.....	28
1.4.2.3.	Sistema $NiFe_2O_4$ @recubrimiento.....	29
1.5.	Referencias .....	31

## **Capítulo 2. Objetivos.....51**

## **Capítulo 3. Preparación de muestras.**

3.1.	Síntesis de núcleos magnéticos $MFe_2O_4$ con $M = Fe, Co$ y $Ni$ .....	57
3.1.1.	Preparación de muestras $MFe_2O_4$ por coprecipitación .....	57
3.1.2.	Preparación de muestras $MFe_2O_4$ por sol-gel .....	59
3.1.3.	Preparación de muestras $MFe_2O_4$ por síntesis hidrotermal .....	60
3.2.	Ensayos de síntesis de nanocomposites $MFe_2O_4$ @corteza polimérica.....	62
3.2.1.	Recubrimientos con quitosano.....	62
3.2.2.	Recubrimientos con polietilenglicol (PEG).....	64
3.2.3.	Recubrimientos con alcohol polivinílico (PVA) .....	65
3.2.4.	Recubrimientos con Poli(metacrilato de 2-hidroxietilo)(PHEMA)..	66

3.3. Ensayos de síntesis de nanocomposites $\text{MFe}_2\text{O}_4$ @sílice-APTES.....	67
3.3.1. Recubrimientos con sílice amorfa .....	67
3.3.2. Recubrimientos de sílice funcionalizados con grupos amino.....	69

## Capítulo 4. Técnicas experimentales.

4.1. Análisis termogravimétrico (ATG) .....	73
4.2. Difracción de Rayos X (DRX) .....	74
4.3. Espectroscopia infrarroja (FTIR) .....	78
4.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	81
4.4.1. Microanálisis por espectroscopia de dispersión de energías de Rayos X (XEDS) .....	84
4.5. Espectroscopia Mössbauer .....	85
4.6. Estudio del comportamiento magnético.....	90
4.6.1. Medidas de enfriamiento a campo cero y con campo aplicado (ZFC/FC) .....	90
4.6.2. Medidas de coercitividad .....	91
4.7. Dispersión dinámica de luz (DLS) .....	93
4.8. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) .....	94
4.9. Referencias .....	97

## Capítulo 5. Resultados y discusión.

5.1. Estudio de núcleos magnéticos $\text{MFe}_2\text{O}_4$ con $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ o $\text{Ni}$ .....	101
5.1.1. Difracción de Rayos X.....	101
5.1.2. Microscopía electrónica de transmisión .....	115
5.1.3. Estudio del comportamiento magnético. Medidas $\text{M}$ vs. $\text{H}$ .....	121
5.1.3.1. Muestras CP- $\text{MFe}_2\text{O}_4$ /AO .....	121
5.1.3.2. Muestras CP- $\text{MFe}_2\text{O}_4$ /AO, SG- $\text{MFe}_2\text{O}_4$ y HT- $\text{MFe}_2\text{O}_4$ .....	123
5.1.4. Estudios del comportamiento magnético. Medidas $\text{M}$ vs. $\text{H}$ .....	127
5.1.4.1. Muestras CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AO y CP- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ /AO .....	127
5.1.4.2. Muestras $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ y $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .....	132

5.2. Estudio del efecto del surfactante en núcleos magnéticos $\text{MFe}_2\text{O}_4$ con $\text{M} = \text{Fe}$ , Co o Ni que se sintetizan por coprecipitación.....	135
5.2.1. Difracción de Rayos X.....	135
5.2.2. Espectroscopia IR .....	139
5.2.3. Análisis termogravimétrico .....	144
5.2.4. Microscopia electrónica de transmisión .....	147
5.2.5. Espectroscopia Mössbauer.....	153
5.2.6. Estudios del comportamiento magnético. Medidas de $\text{M}$ vs. $\text{H}$ .....	157
5.3. Estudios de nanocomposites magnéticos $\text{MFe}_2\text{O}_4$ @polímero con $\text{M} = \text{Fe}$ , Co o Ni .....	160
5.3.1. Estudio de nanocomposites $\text{MFe}_2\text{O}_4$ @Quitano .....	161
5.3.1.1. Ensayos de recubrimiento de núcleos CP- $\text{MFe}_2\text{O}_4$ /AO .....	161
5.3.1.2. Ensayos de recubrimiento de núcleos CP- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /AO, SG- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ y HT- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ con quitano .....	169
5.3.1.3. Ensayos de recubrimiento de núcleos CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AO con distintos surfactantes .....	175
5.3.1.4. Ensayos de recubrimiento de núcleos CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AO con quitano y glutaraldehído .....	179
5.3.1.5. Ensayos de recubrimiento de núcleos CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AO-Q con control del tiempo de reacción .....	189
5.3.2. Estudio de nanocomposites $\text{MFe}_2\text{O}_4$ @polietilenglicol.....	195
5.3.3. Estudio de nanocomposites $\text{MFe}_2\text{O}_4$ @alcohol polivinílico.....	200
5.3.4. Estudio de nanocomposites $\text{MFe}_2\text{O}_4$ @poli(metacrilato de 2- hidroxietilo) .....	204
5.4. Estudio de nanocomposites magnéticos $\text{MFe}_2\text{O}_4$ @ $\text{SiO}_2$ y $\text{MFe}_2\text{O}_4$ @ $\text{SiO}_2$ - $\text{NH}_2$ con $\text{M} = \text{Fe}$ , Co o Ni.....	209
5.4.1. Ensayos de recubrimiento con $\text{SiO}_2$ y $\text{SiO}_2$ - $\text{NH}_2$ .....	209
5.5. Referencias .....	235

Capítulo 6. Conclusiones .....	247
--------------------------------	-----





# **CAPÍTULO 1.**

## **INTRODUCCIÓN**







## **1. 1. MARCO E INTERÉS GENERAL DE LOS POLÍMEROS MAGNÉTICOS.**

Con el propósito de hacer frente a las nuevas necesidades sociales, desde hace años muchos científicos enfocan sus investigaciones hacia la síntesis de nuevos materiales o hacia la mejora de las propiedades de los ya existentes. En este sentido, una de las líneas de investigación que atrae hoy el interés de algunos investigadores es la relativa a la síntesis y al estudio de composites o materiales en los que se busca la sinergia entre sus componentes, con el fin de conseguir una mejora de las propiedades físico-químicas resultantes, y que este hecho pueda posibilitar unas prestaciones diferentes a las que exhiben los materiales que los conforman.

Entre las diferentes variedades de composites se encuentran los conocidos como nanocomposites magnéticos, compuestos constituidos por un núcleo de un material magnético, generalmente de tipo inorgánico, y un recubrimiento a modo de corteza que puede ser de tipo polimérico o inorgánico. Cuando el recubrimiento es de tipo polimérico se habla de polímeros magnéticos. Estos materiales atraen el interés de muchos investigadores en base, sobre todo, a su amplio potencial de aplicación en el ámbito de la biomedicina.

Por su original comportamiento, los polímeros magnéticos son candidatos ideales para su empleo como portadores en sistemas de liberación controlada de fármacos. Un artículo reciente de Hashemi-Moghaddam y col. [1] describe el uso de un sistema de liberación controlada de fármacos, basado en núcleos de óxidos de hierro, que permite la dosificación del agente quimioterapéutico 5-fluoracil. También Urbina y col. [2] han publicado la forma de funcionalizar nanopartículas metálicas de hierro y cobalto con poli(metacrilato de metilo) (PMMA), para emplearlas en la liberación de isocianato de fluoresceína (FTIC), compuesto utilizado como marcador celular fluorescente. En otros sistemas se ha estudiado la paulatina liberación de fármacos en respuesta al campo magnético aplicado. Y así, se puede destacar el trabajo de Rubira y col. [3] que describe el empleo de un nanocomposite de nanopartículas de ferrita de cobalto y zinc y almidón, que, bajo la influencia de un campo magnético, consigue liberar de forma rápida el corticoide prednisolona, agente usado para tratar diferentes inflamaciones. Y en otro artículo de Yadavalli y col. [4] se describe la síntesis y caracterización de un composite de ferrita de níquel con poli N-(isopropilacrilamida) (PNIPAM) y quitosano, capaz de responder a estímulos externos del tipo variaciones de pH.

Los polímeros magnéticos también pueden actuar como marcadores en resonancia magnética de imagen. En aplicaciones de este tipo, a los polímeros magnéticos se les debe llevar a la región del organismo de la que se quiere extraer una información. En estudios realizados *in vitro*, Elaissari y col. [5] han descrito el empleo de un nanocomposite de magnetita-policaprolactona (PCL) como sustituto del gadolinio en imágenes de contraste. Ensayos semejantes también se han llevado a cabo por Brazel y col. [6], pero en ese caso se emplearon ferritas de manganeso, hierro y cobalto recubiertas con ácido dimercaptosuccinico que, gracias a sus amplios y dilatados tiempos de relajación, posibilitan la observación de las imágenes. En lo que se refiere a ensayos *in vivo*, Gao y col. [7] han publicado el uso de un nanocomposite de óxido de hierro con polietilenglicol (PEG) y polietilenimina (PEI) que permite la visualización del cerebro en ratones. Por su parte, Sattarahmady y col. [8] emplearon ferritas mixtas de cobalto y zinc recubiertas con dextrinas para el diagnóstico del melanoma en ratones.

Responder al calentamiento y ante la aplicación de campos magnéticos alternos también son funciones características de los polímeros magnéticos. En este sentido, Alison y col. [9] han descrito los efectos de hipertermia magnética ocurridos en compuestos de este tipo cuando se alcanzan temperaturas de 45°C. Sakellari y col. [10] han investigado estos mismos fenómenos empleando un nanocomposite de maghemita y poli(ácido acrílico) (PAA) que presenta elevado poder calorífico. De forma equivalente, Song y col. [11] han señalado cómo en ratones se reduce el tamaño de zonas tumorales, después de tratarlas con un sistema de liberación de fármacos (nanocomposite constituido por nanopartículas de hierro metálico recubiertas con ácido láctico y glicólico).

Como bien demostraran en su día Le Renard y col. [12], la incorporación de recubrimientos inorgánicos del tipo sílice ( $\text{SiO}_2$ ), también permite el aislamiento de nanocomposites magnéticos del tipo maghemita-sílice, susceptibles de ser sometidos a calentamiento para su empleo como sistemas de dosificación de fármacos. Tal y como se recoge en la bibliografía [13-15], las aplicaciones de estos nanocomposites se pueden extender incluso más allá del ámbito de la medicina, ya que se ha reflejado la posibilidad de usarlos para la separación selectiva de especies tanto de tipo orgánico como inorgánico. En los nanocomposites magnéticos del tipo ferrita-sílice, la incorporación de un segundo recubrimiento de tipo polimérico abre otra posibilidad y es la de hacer frente a un medio ambiente mucho más sostenible, al considerar que estos nanocomposites pueden emplearse como sistemas de purificación de aguas. En este

sentido, especialmente interesante resulta el empleo de agentes que permiten la eliminación de los metales pesados contenidos en lagos o depósitos subterráneos. Debido a la baja biodegradabilidad de esos metales y a su tendencia a la bioacumulación, pueden originar graves daños para ciertos ecosistemas y los organismos que los pueblan. El uso de los nanocomposites magnéticos del tipo ferrita-sílice-recubrimiento polimérico para estos fines puede llegar a sustituir a actuaciones que se enfocan: (i) hacia la precipitación o a la coagulación de especies insolubles y a su retirada por filtrado o decantación, (ii) al desarrollo de membranas selectivas capaces de adsorber a los diferentes cationes [13]. Recientemente, Luo y col. [14] han publicado la preparación de un nanocomposite de magnetita y quitosano apto para la adsorción y eliminación selectiva de los cationes  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ . Liu y col. [15] también han descrito el uso de óxido de grafeno como soporte de nanopartículas de magnetita funcionalizadas con quitosano y xantato para la eliminación del catión  $\text{Cu}^{2+}$  en aguas.

## 1. 2. NÚCLEOS MAGNÉTICOS DE TIPO ESPINELA.

Aunque las primeras referencias relativas al fenómeno del magnetismo se encontraron en China, fue en realidad en Grecia, en el siglo VII a.C., donde por vez primera se describió a la calamita como un mineral que atraía el hierro [16] y que además estaba compuesto fundamentalmente por magnetita (Figura 1a). En realidad, este mineral toma su nombre del lugar donde fue hallado, la región griega de Magnesia [17].

El primer uso conocido de un material magnético, la brújula, (Figura 1b) data de 1217 [18]; sin embargo, la gran revolución de los materiales magnéticos no se produce hasta llegado el siglo XVIII. A partir de entonces, las primeras leyes de la física comenzaban a describir fenómenos. Así, la denominada ley de Coulomb, por ejemplo, justificaba la atracción entre los cuerpos por la presencia de “*cargas magnéticas*”, asemejando así su comportamiento al de los campos eléctricos.



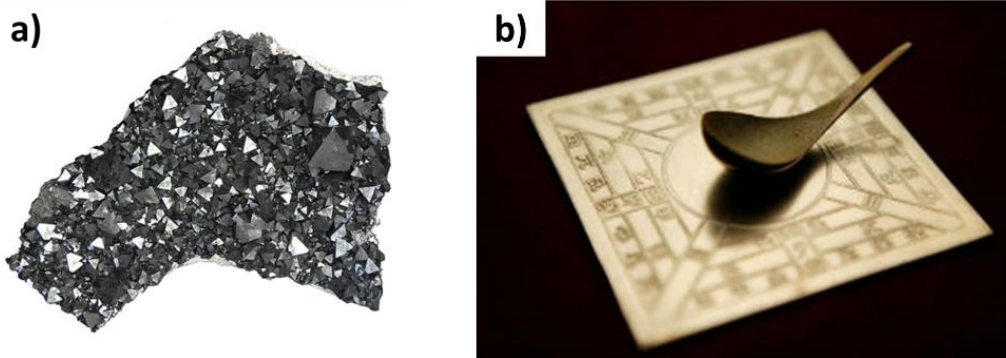


Figura 1. (a) Mineral de magnetita. (b) Ejemplo de la brújula desarrollada en China.

Hasta la fecha, gran parte de los estudios magnéticos realizados han tomado como referencia el óxido denominado magnetita, de estequiometría  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Este material perteneciente a la familia de las ferritas, es un óxido mixto de hierro (II) y (III) que posee una estructura tipo espinela inversa.

Las ferritas de estructura tipo espinela presentan simetría cúbica y grupo espacial  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  ( $\text{Oh}^7$  n° 227) con  $Z = 8$ . Responden a una fórmula general  $\text{MO} \times \text{Fe}_2\text{O}_3$ , donde M puede representar a uno o a varios metales divalentes ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , etc.). Su celda unidad se compone de 32 aniones  $\text{O}^{2-}$ , 8 cationes metálicos en los huecos tetraédricos (A) y 16 cationes metálicos en posiciones octaédricas (B), lo que supone un total de 56 iones por celda unidad. Como se refleja en la Figura 2, la estructura se puede describir como constituida por cadenas de octaedros  $[\text{FeO}_6]$  que comparten aristas a lo largo de las diagonales de las caras de un cubo. Estas cadenas se unen a través de tetraedros  $[\text{MO}_4]$  con los que comparten vértices [19].

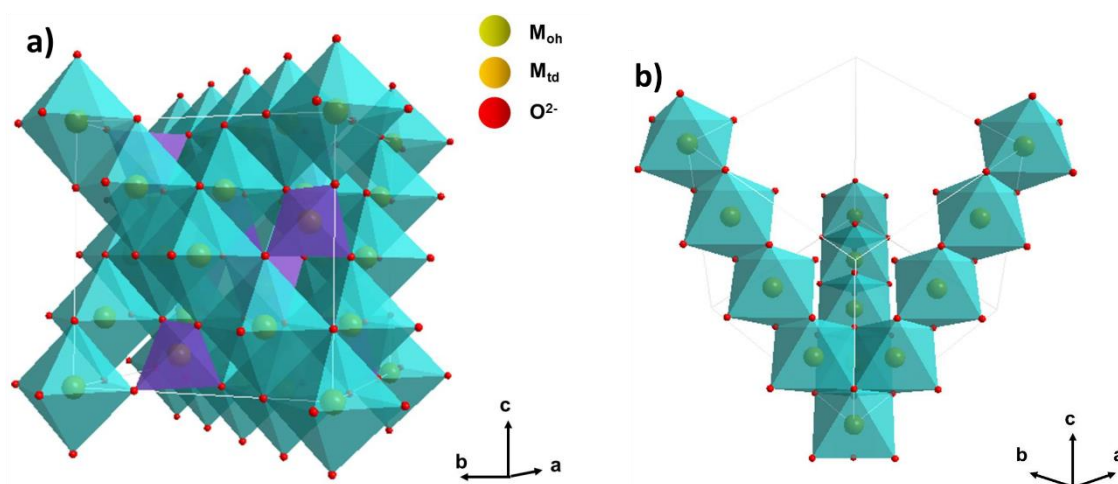


Figura 2. Dos representaciones esquemáticas de la estructura tipo espinela: (a) celda unidad y (b) cadenas de octaedros  $[FeO_6]$  unidas a lo largo de las diagonales.

Considerando el diferente grado de ocupación de los iones metálicos en la estructura tipo espinela, se pueden distinguir dos disposiciones de los mismos: cuando el ion divalente se sitúa en las posiciones tetraédricas la espinela se denomina directa o normal  $[A^{2+}]_{td}[B^{3+}]_{oh}O_4$ , mientras que cuando los iones divalentes ocupan posiciones octaédricas, desplazando la mitad de los iones trivalentes a posiciones tetraédricas  $[B^{3+}]_{td}[A^{2+} B^{3+}]_{oh}O_4$ , esta distribución se conoce con el nombre de espinela inversa.

### 1. 2. 1. MAGNETISMO EN ESPINELAS.

En 1970, Louis Neel describió el comportamiento magnético de compuestos con estructura tipo espinela [20]. Si se consideran los cationes metálicos presentes en esa estructura, sus momentos magnéticos van a interactuar a través de los aniones oxígeno  $O^{2-}$ , en un proceso conocido como superintercambio. El tipo de interacción dependerá, principalmente, del ángulo formado por el trio catión metálico–anión  $O^{2-}$ –catión metálico; de modo que las interacciones más fuertes se darán para ángulos de  $180^\circ$ , orientación que sitúa a los espines de los electrones que conforman las configuraciones de los cationes de forma antiparalela y que originan interacciones de tipo antiferromagnético. En una espinela, los ángulos más próximos a esos valores se establecen entre las uniones A-O-B, que, por lo general, oscilan entre  $125^\circ$  y  $154^\circ$ . Este tipo de interacción va a ser la dominante, mientras que si se consideran los ángulos

B-O-B ( $90^\circ$ ) y A-O-A ( $80^\circ$ ), se comprueba que el efecto de estas interacciones va a ser mínimo [21, 22].

En las espinelas inversas de fórmula  $MO \times Fe_2O_3$  con  $M = Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  y  $Ni^{2+}$ , la interacción antiferromagnética entre los espines de los cationes  $Fe^{3+}$  que se sitúan en las posiciones A y B, va a originar la anulación de que ambas subredes, de modo que el valor del momento magnético resultante vendrá determinado por la naturaleza del ion  $M^{2+}$ . Existirá, por tanto, una interacción de tipo ferrimagnético debida a la presencia de momentos antiparalelos que no se anulan en su totalidad.

Cabe señalar que al igual que sucede con las interacciones de tipo antiferromagnético, observables por debajo de la temperatura de Neel ( $T_N$ ), el comportamiento ferrimagnético en espinelas inversas únicamente va a ser evidente por debajo de la denominada temperatura de Curie ( $T_c$ ). Por encima de esa temperatura, en los dos casos se va a observar un comportamiento paramagnético. En la Tabla 1 se muestran algunos de los parámetros magnéticos más relevantes determinados en compuestos con estructura tipo espinela inversa [23].

Tabla 1. Momento magnético de los iones  $M^{2+}$  y temperaturas de Curie.

Composición	$M^{2+}$	$\mu_M$ (MB)	$T_c$ (K) [23]
$Fe_3O_4$	Fe	4	848
$CoFe_2O_4$	Co	3	793
$NiFe_2O_4$	Ni	2	858
$CuFe_2O_4$	Cu	1	728
$MgFe_2O_4$	Mg	0	713

La descripción del comportamiento magnético de los materiales ferro/ferrimagnéticos quedaría incompleta si, únicamente, se considerara la interacción existente entre los espines de los cationes. Como es conocido, los momentos magnéticos resultantes no se encuentran distribuidos al azar, sino que se localizan asociados en grupos que presentan direcciones equivalentes. Se definen así lo que se nombran como dominios magnéticos (Figura 3) que son pequeñas regiones de volumen del material, conformadas por dipolos de espines desapareados y alineados en la misma dirección. La distribución en dominios

propuesta, en 1907 [24], por Weiss considera que la existencia de estos dominios está basada en razones de tipo termodinámico, al hacerse mínima, por formación del dominio, la energía magnetostática o energía de interacción entre los dipolos de un material magnetizado. Los límites existentes entre esos dominios (Figura 3) se denominan paredes de Bloch.

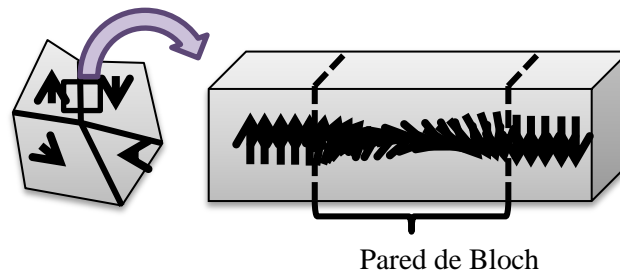
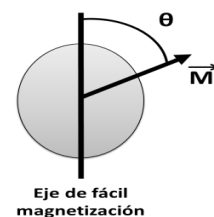


Figura 3. Estructura de los dominios y de las paredes de Bloch en un material ferromagnético.

En un material ferromagnético los dominios se encuentran, inicialmente, distribuidos al azar, originando así una magnetización ( $M$ ) nula en el material. Al aplicar un campo magnético ( $H$ ), se varía el tamaño y la orientación de los dominios, de forma que los dominios orientados a favor del campo magnético aplicado crecen, en detrimento de los que están orientados en direcciones diferentes y, como consecuencia, también variará el valor de la magnetización. Este hecho puede explicarse considerando la variación de la energía magnetocristalina del material ( $E_\theta$ ).

Según se muestra en el esquema adjunto, para cada partícula presente en un material de simetría uniaxial, se puede definir un eje de magnetización preferente o eje de fácil magnetización. De este modo, la energía debida a la anisotropía magnética vendrá dada por:



$$E_\theta = E_a \cdot \text{sen}^2\theta \quad [1]$$

donde  $\theta$  es el ángulo formado entre el vector de magnetización y el eje de fácil magnetización y  $E_a$  es la barrera energética que viene definida por:

$$E_a = K_a \cdot V \quad [2]$$

siendo  $K_a$  la constante de anisotropía del material y  $V$  el volumen de partícula.

Según la ecuación [1], existirán dos mínimos de energía equivalentes para 0 y 180°, es decir, cuando la magnetización coincide en dirección con el eje de fácil magnetización.

Cuando se aplica un campo magnético  $H$  que orienta el vector de magnetización fuera del eje de fácil magnetización, la energía que se acumula en la muestra vendrá dada por:

$$E_{\theta} = E_a \cdot \sin^2 \theta - \mu \cdot H \cdot \cos \theta \quad [3]$$

donde  $\mu$  es el momento magnético de la partícula.

Según se evidencia en la Figura 4, a medida que el campo magnético aplicado se incrementa en la dirección del eje de fácil magnetización ( $\theta = 0$ ), la energía magnética se hace mínima; sin embargo, cuando el sentido del campo es opuesto ( $\theta = 180^\circ$ ), el pozo energético se ve desfavorecido.

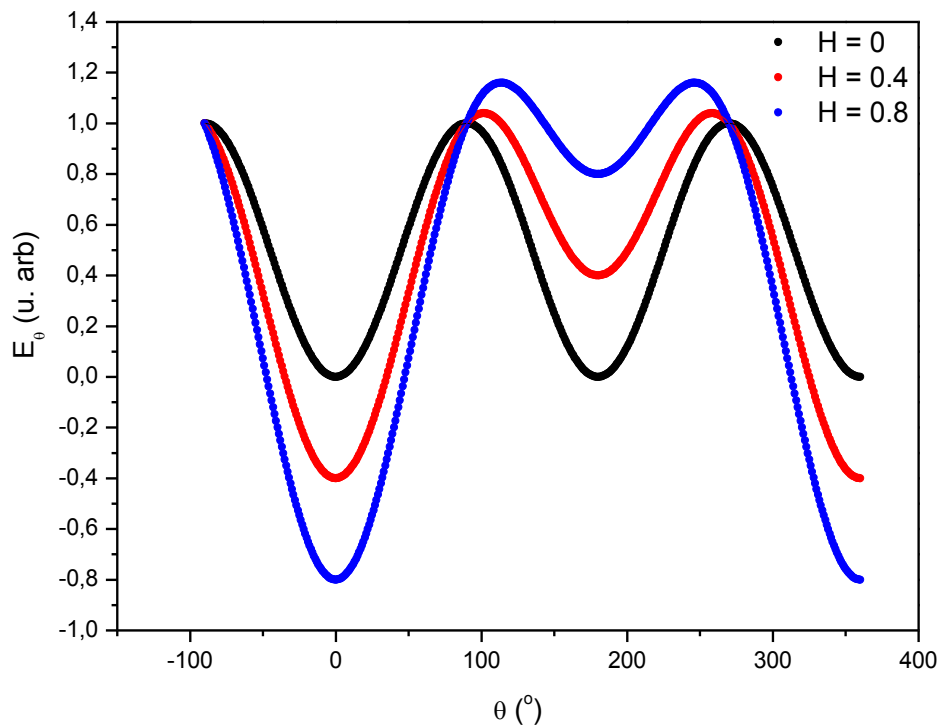


Figura 4. Variación de la energía magnética  $E_{\theta}$  con  $\theta$  para distintos valores del campo magnético aplicado  $H$ .

De forma experimental se observa que según se incrementa la magnitud del campo aplicado, la magnetización del material aumenta en el sentido del campo hasta obtener

un valor máximo. A ese valor se le conoce como magnetización a la saturación ( $M_s$ ). En ese punto todos los momentos magnéticos del material se encontrarán alineados en la misma dirección, formando un único dominio. Una vez que el campo aplicado se retira, el material tiende a recuperar su disposición inicial, pero reteniendo una parte de la magnetización adquirida. Y a este valor de magnetización se le conoce como magnetización remanente ( $M_r$ ). Llegados a este momento, para poder recuperar el valor nulo de magnetización, se hará necesaria la aplicación de un campo en sentido contrario o campo coercitivo ( $H_c$ ).

Las tres magnitudes  $M_s$ ,  $M_r$  y  $H_c$ , que describen el comportamiento magnético de los compuestos ferromagnéticos, pueden ser fácilmente determinadas a partir de un ciclo de histéresis, como el mostrado en la Figura 5, representación gráfica que muestra la variación de la magnetización  $M$  con el campo aplicado  $H$ .

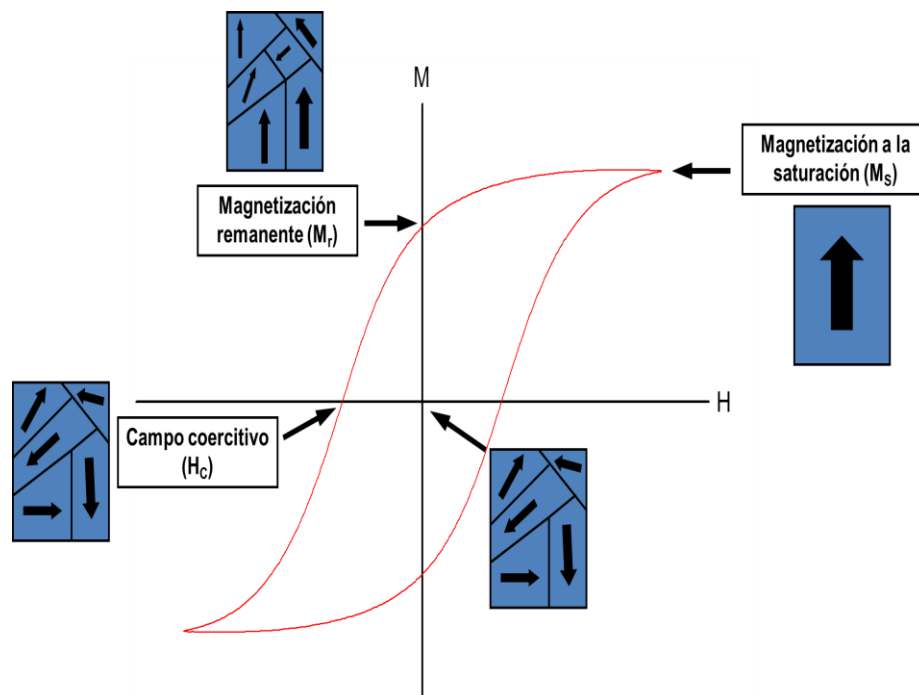


Figura 5. Ciclo de histéresis característico de un compuesto ferro/ferrimagnético.

### 1. 2. 2. MAGNETISMO A ESCALA NANOMÉTRICA.

En la segunda mitad del siglo XX se produjo una verdadera revolución en la Ciencia a raíz del desarrollo de lo que vino a denominarse Nanociencia. Y fue Richard Feynman, en su conferencia impartida en 1959 con el título: “*There is plenty of room at the bottom*” [25] quien incitó al estudio de la Nanociencia. Este cambio de perspectiva alentó a la investigación de los materiales constituidos por nanopartículas, pero no sólo a nivel del estudio de sus propiedades físico-químicas, también se atendió a la evaluación de sus potenciales aplicaciones. En este sentido, la Nanociencia ha tenido una especial relevancia en la evolución de la Ciencia de Materiales ya que, hasta esa fecha, se desconocía el comportamiento que podían tener los materiales sintetizados a una escala tan pequeña, aunque sí que se tenía conocimiento de las propiedades inusuales que presentaban las partículas ultrafinas de oro en disolución. A día de hoy, la Nanociencia comprende el estudio de sistemas cuyo tamaño se encuentra dentro de la escala nanométrica ( $10^{-9}$  m).

Desde que, en 1925, Richard Zsigondy estudiara, de forma exhaustiva, los fenómenos ocurridos tanto en nanopartículas de colorantes que se habían preparado por reducción de sales de oro, como en las suspensiones coloidales de esos colorantes [26], la investigación en la escala nanométrica fue toda una realidad. Y los materiales magnéticos no constituyeron una excepción, ya que también se abordó, en ellos, el estudio de la relación entre el tamaño de partícula nanométrico y las características y propiedades de estos materiales. A día de hoy, se ha confirmado que los materiales ferro/ferrimagnéticos conformados por nanopartículas originan el fenómeno conocido como superparamagnetismo (SPM). En este régimen, la formación de dominios magnéticos múltiples es energéticamente desfavorable, obteniéndose así monodominios magnéticos para cada partícula.

La primera teoría que trata el superparamagnetismo fue desarrollada por Bean y Livingston en 1959 [27]. Esta teoría considera que el acoplamiento ferromagnético posibilita el movimiento coherente de los momentos magnéticos en el interior de una partícula. Y este movimiento coherente se va a ver representado por un único vector clásico. Como las partículas van a tener una dirección de magnetización preferente o eje de fácil magnetización, el momento magnético tenderá a alinearse en esa dirección. Tras la aplicación de un campo magnético externo, por efecto de la energía térmica el material tenderá a ordenar al azar sus momentos magnéticos. El tiempo medio necesario

para que esto suceda se conoce con el nombre de tiempo de relajación ( $\tau$ ) y viene dado por [28]:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{E_a}{k_B \cdot T}\right) \quad [4]$$

donde  $\tau_0$  es un parámetro característico de cada material que está relacionado con la frecuencia de giros del momento magnético (dependiente a su vez del tamaño y de la anisotropía, entre otros parámetros) que ha de ser compensado por la energía térmica,  $k_B$  es la constante de Boltzman ( $1.381 \times 10^{-23} \text{ m}^2\text{kg s}^{-2}\text{K}^{-1}$  [29]),  $T$  la temperatura absoluta y  $E_a$  es la barrera energética del giro del momento que viene definida por la ecuación [2].

Por combinación de las ecuaciones [2] y [4], el tiempo de relajación ( $\tau$ ) toma la forma:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{K \cdot V}{k_B \cdot T}\right) \quad [5]$$

ecuación que pone de manifiesto la dependencia del tiempo de relajación con la frecuencia de giros del momento magnético ( $\tau_0$ ), con la constante de anisotropía del material ( $K_a$ ) y con el volumen de partícula ( $V$ ).

En estos sistemas el comportamiento magnético observado va a depender, además, del valor del tiempo medio de medida ( $\tau_m$ ), correspondiente a la técnica experimental utilizada, en relación al tiempo de relajación propio del sistema  $\tau$ ; de modo que si  $\tau_m \gg \tau$ , el sistema se relaja muy rápidamente y no puede ser observado, por lo que el promedio de la magnetización medida es nulo y ese sistema se comporta como un material paramagnético. Por el contrario, si  $\tau \gg \tau_m$ , la relajación del sistema es lenta, pudiéndose obtener una distribución ordenada de momentos magnéticos. En este punto, se dice que el sistema se encuentra bloqueado. Además, como el tiempo de relajación propio del sistema  $\tau$  es dependiente de la temperatura, se puede definir una temperatura de bloqueo ( $T_B$ ) para la cual  $\tau = \tau_m$ . A temperaturas superiores a  $T_B$ ,  $\tau$  sería menor al encontrarse facilitado el giro del momento y el sistema se encontraría dentro de un régimen superparamagnético. Para temperaturas inferiores a  $T_B$ , el giro del momento no podría superar la barrera energética y el sistema se encontraría bloqueado [30].

Cuando se analiza la dependencia del tiempo de relajación propio del sistema  $\tau$  con la anisotropía del material y con el volumen de partícula se encuentra que:



- Un material con anisotropía magnética elevada poseerá mayor tiempo de relajación, por lo que, con mayor probabilidad, el sistema se encontrará bloqueado y se incrementará la posibilidad de que ese sistema tenga el comportamiento de un material ferromagnético [31].

Aludiendo a los materiales que se han investigado y que se describen en esta tesis, cabe señalar que la ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) presenta valores muy elevados de la constante de anisotropía magnetocristalina ( $1.8 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ ), lo que indica que, en ese material, va a ser más complicado alcanzar un régimen superparamagnético, en relación al que se logra en otro de ferrita de níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) o de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), ya que ambos materiales presentan valores más bajos de esa constante ( $-0.68 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$  y  $-1.2 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$ , respectivamente).

- Se puede definir un volumen crítico de partícula constitutiva de un material ( $V_c$ ), relacionado con su tamaño y con la forma de dicha partícula, por debajo del cual el sistema se encontrará en un régimen superparamagnético. De manera que, para un tiempo de vida media típico de 100 s, se define este volumen crítico como:

$$V_c = \frac{25 \cdot T \cdot k_B}{K_{ef}} \quad [6]$$

donde  $T$  es la temperatura absoluta,  $k_B$  es la constante de Boltzman ( $1.381 \times 10^{-23} \text{ m}^2\text{kg s}^{-2}\text{K}^{-1}$  [29]) y  $K_{ef}$  es la constante de anisotropía del material.

La ecuación [6] pone de manifiesto que el incremento de la temperatura genera un mayor volumen crítico de partícula en un material y que, cuanto más baja sea la anisotropía magnética de ese material, el volumen crítico tenderá a incrementarse.

Como se ha descrito, la ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) presenta un valor de anisotropía magnética elevado por lo que, considerando la ecuación [6], el régimen paramagnético en este material se alcanzará para volúmenes críticos de partícula inferiores a 14 nm. Lo contrario sucederá en la ferrita de níquel y en la magnetita. En muestras de este tipo el volumen crítico de partícula habrá de ser

superior, de 28 nm como mínimo en el óxido  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  y de 25 nm en el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [31].

La ecuación [6] también puede permitir el cálculo de la constante de anisotropía del material ( $K_{\text{ef}}$ ) una vez determinada la temperatura de bloqueo ( $T_B$ ).

En un material superparamagnético no sometido a la acción de un campo los momentos magnéticos se ordenan al azar. Estos materiales se caracterizan por no presentar magnetización remanente ( $M_r$ ), ni campo coercitivo ( $H_c$ ), de modo que la variación de la magnetización  $M$  en función del campo aplicado  $H$  (Figura 6) pasa a ser una función de Langevin (sigmoide) que no muestra ciclo de histéresis, tal y como ocurre en el caso de los materiales ferro/ferrimagnéticos. La forma de esta función se ajusta a la ecuación:

$$M = M_S \cdot L\left(\frac{\mu \cdot H}{k_B \cdot T}\right) \quad [7]$$

donde  $M$  es la magnetización para cada punto de la curva,  $M_s$  es la magnetización a la saturación y  $L$  es la función de Langevin dependiente del momento magnético ( $\mu$ ),  $H$  el campo aplicado en ese punto,  $k_B$  la constante de Boltzman y  $T$  la temperatura.

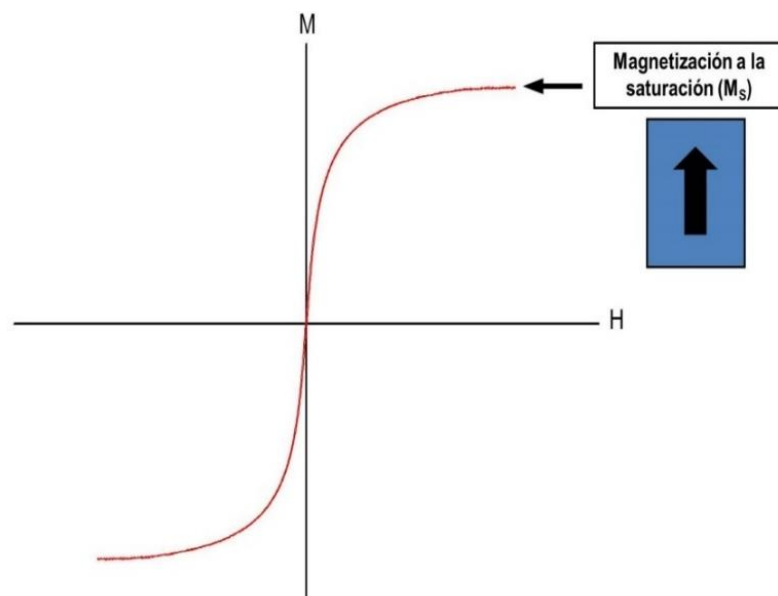
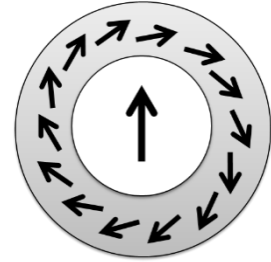


Figura 6. Función sigmoide característica de un material superparamagnético.

En un material ferromagnético la relación entre la magnetización remanente y la magnetización a la saturación ( $M_r/M_s$ ), denominado a este cociente como “perpendicularidad” o *squareness* [32], proporciona información sobre el comportamiento ferro/ferrimagnético o superparamagnético del material a estudiar. Un valor bajo de este cociente indica un comportamiento superparamagnético elevado. Por el contrario, un valor elevado señala un comportamiento claramente ferro/ferrimagnético. Cabe indicar que, en ferritas de simetría cubica, el valor máximo para esta relación es de 0.83.

Además de los comportamientos señalados, como se ha observado de forma experimental, la reducción de tamaño de partícula va a producir efectos adicionales en el valor de la magnetización a la saturación ( $M_s$ ) de las muestras consideradas. Tal disminución provoca una reducción de este valor en relación al obtenido para el material masivo o *bulk*. Efecto que puede explicarse considerando la pérdida de colinealidad de los espines de los iones presentes en superficie. La ausencia de parte de esos iones da lugar a la presencia de espines canteados [33].

Como se muestra en el esquema adjunto, estos espines canteados que pierden su orientación en esa capa, no contribuirán al momento magnético neto de la partícula. Y debido a la elevada relación superficie/volumen, característica de las nanopartículas, estos efectos superficiales van a ejercer una enorme influencia sobre el comportamiento magnético del material a estudiar.



Vázquez-Vázquez y col. [34] han propuesto que existe una relación entre el espesor ( $t$ ) de la capa de espines canteados y la reducción de la magnetización a la saturación:

$$M_s = M_{bulk} \cdot \left(1 - \frac{6 \cdot t}{D}\right) \quad [8]$$

donde  $M_{bulk}$  representa a la magnetización máxima teórica del material masivo y  $D$ , el tamaño de partícula.

### 1. 3. PREPARACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE COMPOSICIÓN $MFe_2O_4$ con $M = Fe, Co$ o $Ni$ .

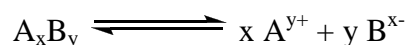
En la actualidad la obtención de nanopartículas de ferritas constituye una línea de investigación que se encuentra en estado de desarrollo. Se trabaja en el ensayo de métodos de síntesis que permitan el control de la forma y del tamaño de las partículas constitutivas, fundamentalmente, dentro del rango de los nanómetros. En su mayoría, estos métodos son ensayos húmedos, denominados así por el hecho de llevarse a cabo en disolución. El empleo de procesos en disolución permite un mejor control del tamaño y de la forma de las partículas y, en ocasiones, origina ferrofluidos o suspensiones estables de nanopartículas de ferrita de tamaño inferior a 6 nm. En este sentido, se ha de indicar que el primer ferrofluido fue patentado por Papell en 1965 [35, 36].

Numerosos métodos se han empleado para la obtención de nanopartículas de composición  $MFe_2O_4$  con  $M = Fe, Co$  o  $Ni$ : coprecipitación [37, 38], síntesis sol-gel [39, 40] y solvotermal [41, 42], descomposición de precursores organometálicos [43, 44], vía sonoquímica [45, 46], ensayos con microemulsiones [47, 48] o la síntesis asistida por microondas [49, 50]. En este tipo de procesos, la adición de agentes surfactantes o complejantes conlleva la reducción del grado de agregación de las partículas [51,52].

#### 1. 3. 1. MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN.

En condiciones normales cualquier disolución acepta un máximo de soluto y cuando se alcanza esa concentración máxima se dice que la solución se encuentra saturada. No obstante, si este límite se sobrepasa, se obtiene una disolución sobresaturada y en ella comenzará la nucleación y precipitación de las especies de menor solubilidad que se encuentren presentes en el medio de reacción.

Considerando un equilibrio de solubilidad, a medida que éste transcurra, se pondrán en juego nuevas especies cuya solubilidad variará en relación a la de las iniciales.



Se define así el producto de solubilidad  $K_{ps}$  como:

$$K_{ps} = [A^{y+}]^x \cdot [B^{x-}]^y \quad [9]$$

Cuando en este equilibrio se varíen las condiciones del medio de reacción, se podrán obtener especies insolubles a partir de las solubles. Precisamente, el método de coprecipitación está basado en el control de la formación de estas nuevas especies.

En 1852, LeFort describe, por vez primera, el empleo del método de coprecipitación para la obtención de materiales magnéticos [53]. En la preparación de óxidos de elementos metálicos el que más se ha utilizado es el de coprecipitación de hidróxidos metálicos en medio básico y posterior deshidratación. En el caso de proceder a la obtención de ferritas de estructura tipo espinela, se necesita de un medio básico para que precipiten el hidróxido del catión  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) y el correspondiente al catión  $\text{M}^{2+}$ . La Figura 7 muestra imágenes que reflejan secuencias ocurridas en una reacción de coprecipitación para la obtención de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

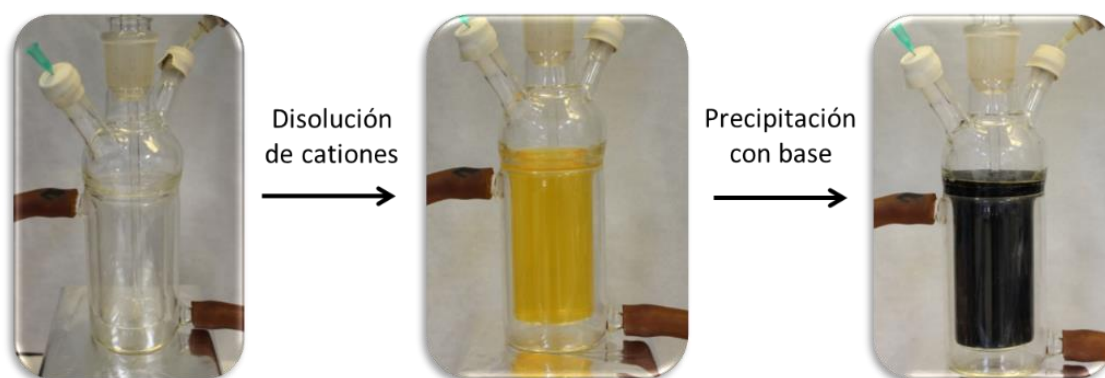


Figura 7. Imágenes de la síntesis de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  por coprecipitación.

El proceso de formación de partículas por coprecipitación consta principalmente de tres etapas: nucleación, agregación y crecimiento. La primera de ellas se produce al adicionar el agente precipitante (base). Debido a su pequeño tamaño, los primeros núcleos presentan una elevada energía superficial y ello origina un alto grado de agregación provocando un crecimiento rápido de las partículas. Pero para el aislamiento de nanopartículas superparamagnéticas, ese rápido y descontrolado crecimiento de las partículas se ha de evitar, y esto se logra por vertido en el medio de reacción de aditivos tipo agentes surfactantes que van a favorecer la separación entre las nanopartículas.

Estos agentes surfactantes, capaces de coordinarse a la superficie de la partícula a través de grupos polares presentes en la cola, posibilitan la separación entre nanopartículas. Los más utilizados son los ácidos grasos de cadena larga tales como el ácido oleico, el linoleico o el láurico [54-56]. Sin embargo, también se han utilizado sulfatos como el dodecilsulfato sódico (SDS) [37, 57] o sales de amonio cuaternario como el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) [58, 59]. La elección de un surfactante u otro puede hacer variar ciertas características (tamaño, forma o estabilidad coloidal) de las partículas que conforman el material resultante. La Figura 8 muestra un esquema del proceso de obtención de nanopartículas de composición  $MFe_2O_4$  (con  $M = Fe, Co$  y  $Ni$ ) por coprecipitación.

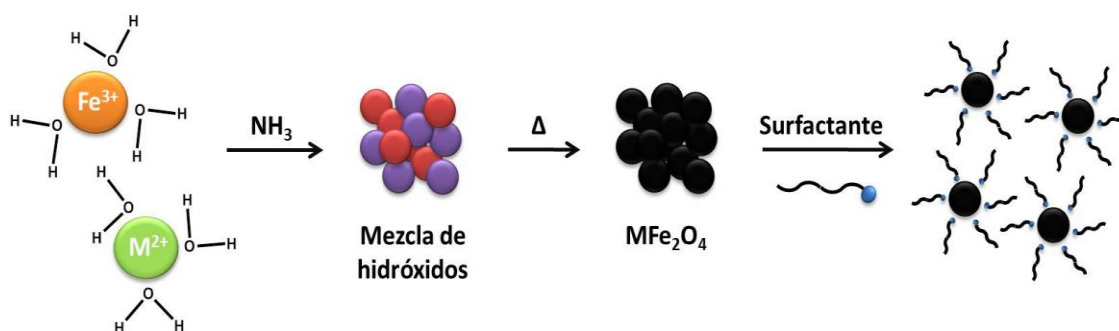


Figura 8. Esquema del proceso de síntesis de nanopartículas por coprecipitación.

### 1. 3. 2. SÍNTESIS SOL-GEL.

El empleo del método sol-gel posibilita la síntesis a baja temperatura de materiales únicos [60]. Este proceso conlleva la hidrólisis y condensación de precursores metálicos (sales o iones), para finalmente originar una red tridimensional [61]. El método sol-gel permite la obtención de polvos a partir de suspensiones coloidales denominadas sol (del inglés solution). La obtención del sol ocurre por la complejación de los cationes metálicos precursores al agregar un agente quelante. De estos agentes, el más ampliamente utilizado es el ácido cítrico debido al elevado número de grupos complejantes. Una vez obtenido el sol, la reacción se ha de llevar a un estado bifásico conocido como gel, en el que coexisten un polvo sólido y un líquido. Para el aislamiento del polvo, se requiere de la adición de un agente gelificante con el que incrementar la

viscosidad y que sea susceptible de formar una red. La estructura de esa red debe permitir la difusión de iones. Para conseguirlo, se lleva a cabo el envejecimiento de la disolución viscosa, eliminando a continuación el agua, para proceder a aislar el correspondiente el polvo precursor. La Figura 9 muestra un esquema del proceso de síntesis de nanopartículas  $MFe_2O_4$  (con  $M = Fe, Co$  y  $Ni$ ) por sol-gel.

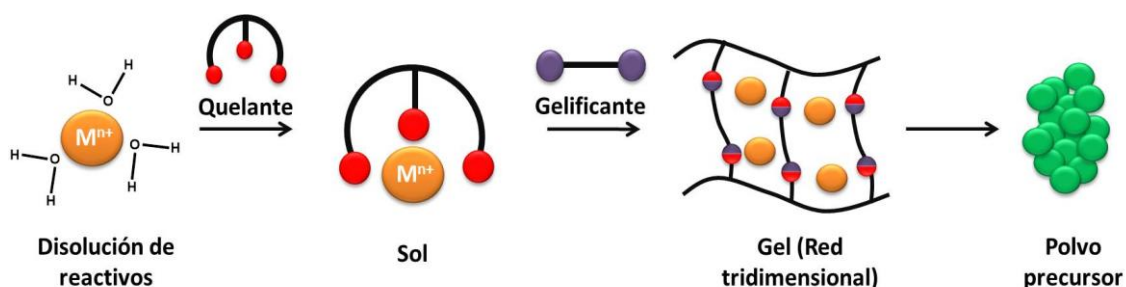


Figura 9. Esquema que ilustra la síntesis de nanopartículas por sol-gel.

### 1. 3. 3. SÍNTESIS HIDROTHERMAL.

Con el nombre general de síntesis solvothermal, se agrupa a diferentes técnicas de calentamiento de un líquido en un recipiente cerrado por encima de su punto de ebullición, para generar una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada) [62]. Cuando el líquido utilizado es el agua, el proceso se denomina síntesis hidrotermal. Este término hidrotermal se refiere a reacciones heterogéneas que tienen lugar en un medio acuoso por encima de  $100^{\circ}C$  y a la presión de 1 bar. En estas condiciones, se posibilita la total disolución de reactivos relativamente insolubles, para originar la fase deseada. Adicionalmente, como describen Yoshimura y Suda [63], existe una transferencia de energía mecánica por parte del disolvente para favorecer la formación de los cristales.

Por las características propias de la síntesis hidrotermal (sencillez, baja temperatura de trabajo o posibilidad de controlar factores como el tamaño y la forma por adición de mineralizadores o surfactantes), en los últimos años se ha incrementado su empleo [64]. En la Figura 10 se muestra un esquema del proceso de síntesis hidrotermal para la obtención de nanopartículas  $MFe_2O_4$  con  $M = Fe, Co$  y  $Ni$ .

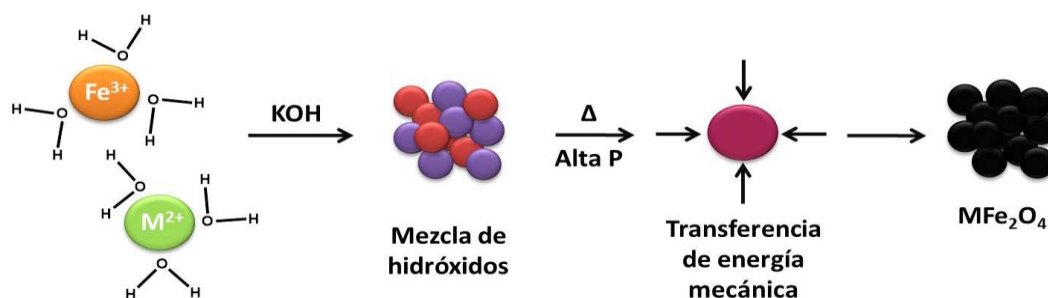


Figura 10. Esquema del proceso de síntesis hidrotermal para la obtención de nanopartículas.

#### 1. 4. EMPLEO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS EN BIOMEDICINA.

Es conocido que el empleo de nanopartículas de óxidos de hierro en biomedicina presenta ciertos inconvenientes, de modo que son muchas las investigaciones en desarrollo que intentan solventarlos.

Si se considera la interacción de las nanopartículas en el organismo, estas partículas pueden adherirse de forma no deseada a células y proteínas presentes en el plasma sanguíneo, siendo rápidamente eliminadas por el retículo endotelial en un proceso conocido como opsonización [65]. También puede ocurrir que las partículas tiendan a bioacumularse en zonas específicas, especialmente en hígado y riñones, dificultando el tratamiento dirigido a otras zonas del cuerpo [66].

Si se atiende a la posibilidad de oxidación de las nanopartículas de óxido de hierro tipo magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), se ha descrito de forma reiterada que estas nanopartículas son susceptibles de oxidarse a maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (que ante la presencia de un campo magnético presenta una respuesta magnética más débil) y posteriormente a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [67, 68]. Esta fase muestra un comportamiento antiferromagnético [69, 70], por lo que se pierde la posibilidad de actuar como se debiera en tratamientos dirigidos a centros diana celulares.

Considerando la energía superficial de las nanopartículas, al ser elevada, muestran tendencia a formar grandes agregados y este hecho imposibilita el buen control de su función [71, 72].

Algunos de los problemas descritos pueden solventarse recurriendo al recubrimiento de las nanopartículas magnéticas con materiales biocompatibles. Un recubrimiento adecuado minimiza la formación de agregados y protege al núcleo magnético de la



oxidación. Además, la unión núcleo magnético-recubrimiento biocompatible va a permitir que, tras su inyección en el torrente sanguíneo, el retículo endotelial no lleve a cabo el proceso de opsonización, puesto que no detectará a esas sustancias como agentes extraños al organismo.

#### **1. 4. 1. CORAZAS POLIMÉRICAS DE USO COMÚN.**

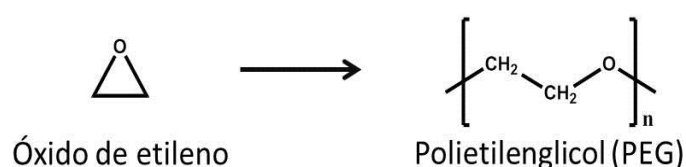
Avrameas, en 1977, descubre el primer polímero magnético conformado por un gel de acrilamida-agarosa con un cierto contenido de magnetita [73]. A día de hoy se sabe que los materiales poliméricos reúnen los requisitos adecuados para su empleo como recubrimientos de núcleos magnéticos y que son los grupos funcionales presentes en las cadenas los que permiten: (i) seleccionar el tipo de interacciones núcleo-coraza y (ii) modular las propiedades físico-químicas y el comportamiento del nanocomposite resultante [74-75]. Por este motivo, a la hora de plantearse el empleo de un polímero como recubrimiento de un núcleo magnético, se habrá de tomar en consideración todos los grupos funcionales constituyentes que sean susceptibles de enlazarse con el núcleo magnético bien por enlace covalente o bien a través de una interacción de tipo electrostático. Generalmente, se utilizan organosilanos para establecer enlaces covalentes, mientras que la presencia de grupos dadores de densidad electrónica del tipo aminas, alcoholes y ácidos carboxílicos permite una interacción de tipo electrostático [76,77]. Para aplicaciones relacionadas con la biomedicina, se han de emplear como recubrimiento, polímeros biocompatibles del tipo polietilenglicol (PEG) y sus derivados [78, 79] o polímeros naturales basados en azúcares (polisacáridos) del tipo de la agarosa y la celulosa [80, 81].

Hasta la fecha, se ha investigado en un extenso número de recubrimientos: sílice [82-84], polímeros lineales de baja funcionalización como el polietilenglicol (PEG) [85-88], derivados de monómeros vinílicos como el alcohol polivinílico (PVA) [89-92] o la polivinilpirrolidona (PVP) [93, 94], polímeros obtenidos a partir de acrilatos/metacrilatos como el polimetacrilato de 2-hidroxietilo (PHEMA) [95, 96], polimetacrilato de metilo (PMMA) [97-99], poliácido acrílico [76, 100], e incluso, en polímeros naturales de estructuras complejas como glicopolímeros, quitosano [77, 101, 102], dextrano [103, 104], almidón [105, 106] o proteínas [107, 108].

A continuación, se describen algunas breves características de los recubrimientos que, en el desarrollo de esta tesis, se han investigado como corazas de núcleos de óxidos de hierro.

### **Polietilenglicol (PEG).**

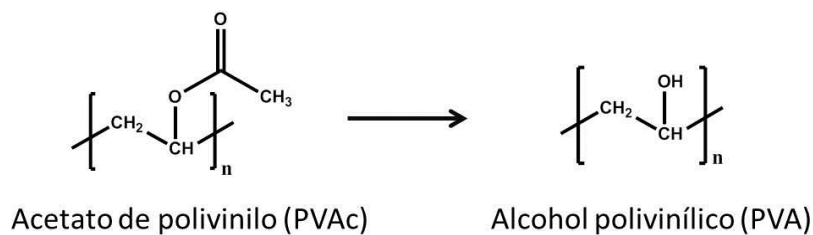
El PEG es un poliéter obtenido a partir de la polimerización del óxido de etileno, por ruptura de anillo (Ring opening polymerization). Por esta razón, también se conoce como óxido de polietileno (PEO) [109].



La presencia de grupos hidroxilo en los extremos de la cadena polimérica le confiere una gran capacidad de funcionalización. En la bibliografía se describe el uso de cadenas de PEG para la mejora de la biocompatibilidad y, en este sentido, cabe citar el artículo de Mohanan [110] y Dai [111], donde se narra la mejora de la hidrofilia y la biocompatibilidad de óxidos de grafeno, por adición de cadenas de polietilenglicol, para su uso en biotecnología.

### **Alcohol polivinílico (PVA).**

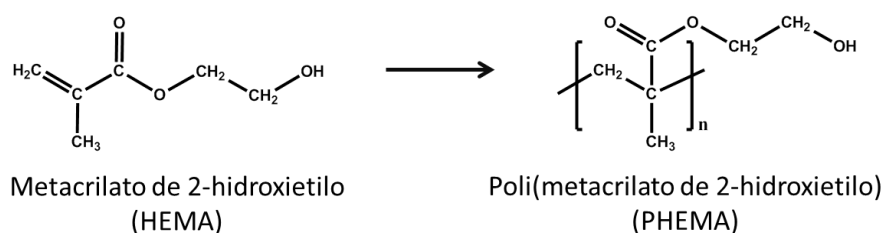
El PVA es un polímero polihidroxilado de fórmula (CH<sub>2</sub>-CH(OH))<sub>n</sub>. A pesar de su nombre, el PVA no se sintetiza a partir del alcohol vinílico, ya que este alcohol tautomeriza en acetaldehído de mayor estabilidad. Se obtiene a partir la hidrólisis de acetato de polivinilo (PVAc) [112].



García-Cerda y col. [92] entre otros, han destacado el empleo del PVA como recubrimiento de nanopartículas. También se usa como recubrimientos de materiales no conformados por nanopartículas, algo que Ramezanzadeh y col. [113] ponen de manifiesto al describir su uso para evitar la oxidación de aceros. Puede emplearse, incluso, como surfactante polimérico como han descrito Zhou y col. [114], debido al carácter anfifílico de los grupos hidroxilo (hidrófilos) y de la cadena hidrocarbonada (hidrófoba). Y ya fuera del ámbito de la síntesis de materiales, Alade y col. [115] han estudiado la posibilidad de crear emulsiones estables de betún en agua con adición de PVA como surfactante. A modo de alternativa, también se han desarrollado hidrogeles de PVA a partir del entrecruzamiento de las cadenas para su uso como cartílagos artificiales [116, 117].

### **Polimetacrilato de 2-hidroxietilo (PHEMA).**

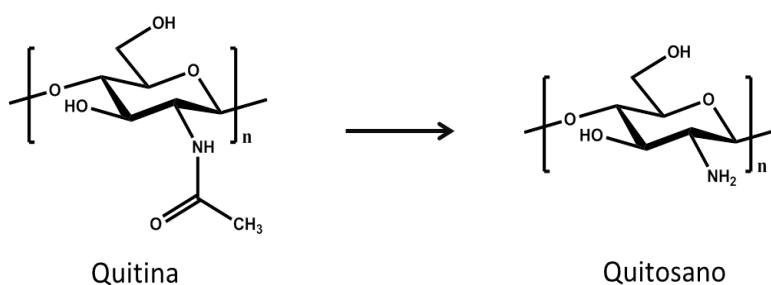
El PHEMA es un polímero hidrófilo derivado del ácido metacrílico.



Este polímero fue inicialmente desarrollado para su uso en lentes de contacto blandas [118]. La posibilidad de funcionalización a través del hidroxilo terminal permite su empleo como recubrimiento. En la bibliografía se pueden encontrar diferentes trabajos, como el de Perçin y col. [119], que han descrito la absorción y separación de cadenas de ADN empleando recubrimientos de nanopartículas de magnetita con PHEMA. Otros artículos recogen la preparación de copolímeros por polimerización de acrilatos/metacrilatos con modulación de propiedades [120, 121].

## Quitano.

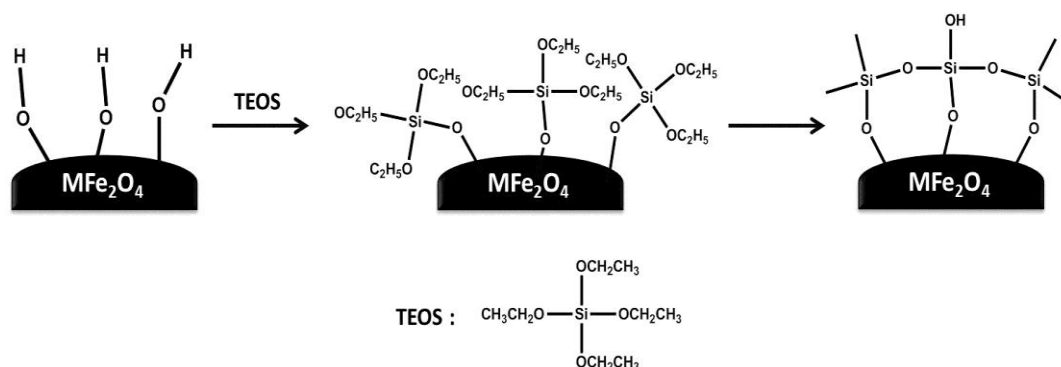
Polisacárido lineal compuesto por unidades de D-glucosamina y N-acetil-D-Glucosamina conectadas a través de enlaces  $\beta$ -(1,4). Se obtiene por deacetalización de la quitina, componente en caparazones de insectos y crustáceos [122].



Como describen Jacobsen y col. [123] al preparar discos de quitosano para mejorar la liberación de metformina, el quitosano es un material bioadhesivo. Esta capacidad de interacción hace de este polímero un candidato ideal para el desarrollo de nuevos recubrimientos. Y, al igual que el PVA, es capaz de formar hidrogeles por entrecruzamiento de sus cadenas [124, 125].

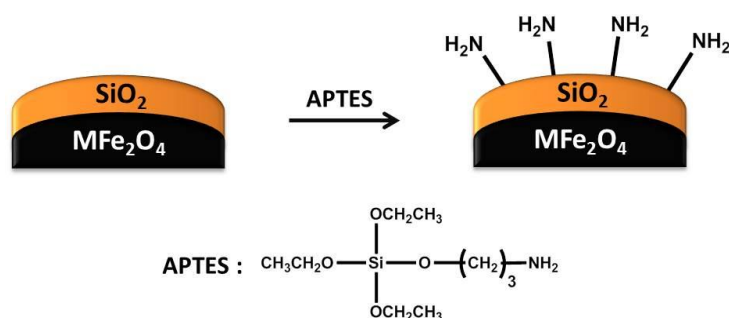
## Sílice.

La sílice es uno de los materiales que, más ampliamente, se ha usado como recubrimiento debido a su alta estabilidad química, transparencia óptica, espesor de la corteza fácilmente controlable, baja citotoxicidad, biocompatibilidad y bajo coste [126, 127]. Generalmente, se obtiene por hidrólisis de organosilanos como el TEOS.



Además de emplearse como coraza de núcleos magnéticos, [128-130], la sílice se ha utilizado para el recubrimiento de núcleos luminiscentes [126, 131], en la síntesis de catalizadores híbridos [132, 133] y en la de materiales que muestran mejores propiedades mecánicas [134, 135].

La capacidad de funcionalización de los silanos genera recubrimientos gruesos al permitir que ciertos derivados aminados del tipo 3-(aminopropil) trietoxisilano o APTES, que contienen grupos  $\text{-NH}_2$  en la superficie, reaccionen con el recubrimiento de sílice para generar membranas selectivas de retención de cationes [136-138]. De este modo, la unión sílice- APTES se convierte en una potencial herramienta en procesos de tratamiento de aguas.



#### 1. 4. 2. NANOCOMPOSITES MAGNÉTICOS.

El comportamiento de un material híbrido va a venir fuertemente influenciado por la posición que ocupa cada uno de sus componentes. Atendiendo a la localización del material magnético, pueden encontrarse dos distribuciones [139]:

- (a) El material magnético se inserta en matrices generalmente de tipo polimérico.
- (b) El material magnético se encuentra localizado en el centro (núcleo), siendo encapsulado por el otro material (coraza) (híbridos tipo core-shell). En general, el núcleo suele estar conformado por nanopartículas de metal o de óxidos de hierro recubiertas individualmente y de manera homogénea. Aunque también es posible encontrar agregados de nanopartículas magnéticas debido a una baja

dispersión, en estos casos, es posible incluso encontrar un recubrimiento del agregado por completo.

Todos los sistemas que se han investigado y que se recogen en esta tesis se corresponden con híbridos del tipo core-shell (núcleo-coraza). A continuación, se describen algunas características de materiales de este tipo que se han investigado a lo largo de los años.

#### **1.4.2.1. Sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @recubrimiento.**

Entre los óxidos de estequiometría  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  con  $\text{M} = \text{Fe}$ ,  $\text{Co}$  o  $\text{Ni}$ , el más conocido es la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), donde  $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$ . Este óxido presenta una magnetización a la saturación elevada (92 emu/g) y muy baja coercitividad ( $<150$  Oe) [140]. Su facilidad de obtención y su característico comportamiento magnético hacen de la magnetita, uno de los materiales más interesantes para su empleo como núcleo de un polímero magnético.

Sobre la base de su biocompatibilidad, se han investigado numerosas muestras del óxido  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  para su uso en aplicaciones biomédicas, sin embargo, su previsible parcial oxidación a maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e incluso a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [67, 68] proporciona una respuesta magnética más débil, cuando esas muestras se someten a la acción de un campo magnético. En investigaciones realizadas sobre muestras de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , se ha observado que el recubrimiento protege de la oxidación. Este hecho queda reflejado en el artículo de Rebodos y Vikesland [141], donde se describe que el fenómeno de la oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  se produce a nivel de superficie. Muchos investigadores han descrito la manera de impedir la oxidación de nanopartículas de magnetita. De Matteis y col. [142], por ejemplo, lo consiguen por adición de una capa ultrafina de  $\text{MgO}$ .

La Tabla 2 resume las características de algunos de los polímeros magnéticos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  que se han investigado hasta la fecha.

Tabla 2. Polímeros magnéticos basados en núcleos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Recubrimiento	Método empleado para la síntesis de los núcleos	Aplicación	Referencia
Quitano	Coprecipitación	Biosensor	[76]
	“	Liberación de fármacos	[143]
	“	Liberación de fármacos	[144]
	“	Liberación de proteínas	[145]
	“	Películas magnéticas	[146]
	Hidrotermal	Tratamiento de aguas	[147]
Almidón	Coprecipitación	Catálisis	[148]
	“	Tratamiento de aguas	[149]
	“	Tratamiento de aguas	[150]
PEG	Coprecipitación	Biomedicina	[151]
	“	Biomedicina	[152]
	“	Resonancia magnética de imagen	[153]
PVA	Coprecipitación	Fluido magnetoreológico	[154]
	“	Películas magnéticas	[155]
	Microemulsiones	Hipertermia/ Liberación de fármacos	[156]
Poliestireno (PS)	Oxidación de $\text{Fe(II)}$	Tratamiento de aguas	[157]
	Coprecipitación	Extracción en fase sólida	[158]

#### 1.4.2.2. Sistema $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ @recubrimiento.

La oxidación del óxido  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  también puede evitarse por sustitución del catión  $\text{Fe}^{2+}$  por otros cationes cuyo estado de oxidación  $2+$  se mantenga, por ser el más estable, en reacciones que tienen lugar en presencia de oxígeno. Los cationes  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  gozan de este privilegio y la substitución del catión  $\text{Fe}^{2+}$  en la fórmula  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  origina el mismo tipo estructural.

El óxido  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  muestra una buena estabilidad química, excelentes propiedades mecánicas y presenta un alto campo coercitivo (próximo a los 1800 Oe [159]). Este elevado valor de campo está relacionado con su elevada anisotropía magnética ( $1.8 \cdot 10^{-6} \text{ erg/cm}^3$  [160]) y su alto valor de magnetización a la saturación  $M_s$  (80 emu/g) [161].

En general, el  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  se ha utilizado en aplicaciones tecnológicas basadas en sistemas de almacenamiento informático [162, 163]. Aunque por el elevado valor de su anisotropía magnética, las nanopartículas de este óxido también son idóneas para emplearse en tratamientos de hipertermia magnética [120]. En la Tabla 3 se recogen características de algunos de los polímeros magnéticos basados en núcleos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Tabla 3. Polímeros magnéticos basados en núcleos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Recubrimiento	Método empleado para la síntesis de los núcleos	Aplicación	Referencia
Quitano	Combustión asistida por microondas	Biosensor	[164]
	Hidrotermal	Tratamiento de aguas	[165]
	Sol-gel	Tratamiento de aguas	[166]
PEG	Coprecipitación	Antioxidante	[167]
Polianilina (PANI)	Hidrotermal	Absorción de microondas	[168]
	Hidrotermal	Supercondensadores	[169]
PVA	Coprecipitación	Estudio de anisotropía	[90]
	Combustión	Biomedicina	[170]
PVP	Sonoquímica	Biomedicina	[171]

#### 1.4.2.3. Sistema $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ @recubrimiento.

La trevorita o ferrita de níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) es un material que muestra baja coercitividad ( $<900$  Oe [171]), magnetización moderada (51 emu/g) y buena estabilidad química [31].

Este óxido se ha empleado en tecnología de dispositivos de absorción de microondas y para aplicaciones de alta frecuencia [49, 173]. En la bibliografía también se recoge su uso potencial en biomedicina, bien sea como agente de contraste en MRI o en tratamientos de hipertermia magnética [174, 175]. Así mismo, en diferentes artículos se ha descrito la preparación de núcleos de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  recubiertos con diferentes cortezas con vistas a decidir acerca de su posible utilización (Tabla 4).



Tabla 4. Polímeros magnéticos basados en núcleos de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

Recubrimiento	Método empleado para la síntesis de los núcleos	Aplicación	Referencia
Quitosano	Coprecipitación	Resonancia magnética de imagen	[175]
	Sol-gel	Tratamiento de aguas	[176]
Polianilina (PANI)	Hidrotermal	Supercondensadores	[177]
	Sol-gel	Dispositivos eléctricos	[178]
Poliestireno (PS)	Cerámico	Dispositivos eléctricos	[179]
PEG	Solvothermal	Absorción de microondas	[180]
	Hidrotermal	Catálisis	[181]
PVA	Sol-gel	Hipertermia	[91]
	Coprecipitación	-	[182]

Como bien se ha reflejado en esta introducción, muchos han sido los investigadores que, a lo largo de los años, han centrado su atención en el estudio de: (i) núcleos magnéticos de muestras de ferritas, (ii) los posibles recubrimientos y (iii) los nanocomposites resultantes. No obstante, cabe señalar, como se deducirá tras la lectura de esta tesis, que se precisa de estudios mucho más exhaustivos, en relación a los recogidos en la bibliografía, que nos permitan llegar conclusiones claras, relativas al empleo de los nanocomposites magnéticos sintetizados. Y esto es así, puesto que, como muchos artículos reflejan, no es tan fácil conseguir recubrimientos individuales y homogéneos de los núcleos magnéticos, e incluso cuando estos recubrimientos se consiguen, las corazas reducen la respuesta magnética, limitando de ese modo su potencial de empleo.

## 1. 5. REFERENCIAS

- [1] H. Hashemi-Moghaddam, S. Kazemi-Bagsangani, M. Jamili, S. Zavareh, "Evaluation of magnetic nanoparticles coated by 5-fluorouracil imprinted polymer for controlled drug delivery in mouse breast cancer model" *Int. J. Pharm.*, **497** (2016) 228–238.
- [2] M. C. Urbina, S. Zinoveva, T. Miller, C. M. Sabliov, W. T. Monroe, C. S. S. R. Kumar, "Investigation of Magnetic Nanoparticle-Polymer Composites for Multiple-controlled Drug Delivery" *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 11102–11108.
- [3] M. K. Lima-Tenórioa, E. T. Tenório-Neto, F. P. Garcia, C. V. Nakamura, M. R. Guilhermea, E. C. Muniz, E. A.G. Pineda, A. F. Rubira, "Hydrogel nanocomposite based on starch and Co-doped zinc ferrite nanoparticles that shows magnetic field-responsive drug release changes" *J. Mol. Liq.* **210** (2015) 100–105.
- [4] T. Yadavalli, S. Ramasamy, G. Chandrasekaran, I. Michael, H. A. Therese, R. Chennakesavulu, "Dual responsive PNIPAM–chitosan targeted magnetic nanopolymers for targeted drug delivery" *J. Magn. Magn. Mat.* **380** (2015) 315–320.
- [5] N. Ahmed, N. M. Ahmad, H. Fessi, A. Elaissari, "In vitro MRI of biodegradable hybrid (iron oxide/polycaprolactone) magnetic nanoparticles prepared via modified double emulsion evaporation mechanism" *Colloid. Surface. B* **130** (2015) 264–271.
- [6] D.-H. Kim, H. Zeng, T. C. Ng, C. S. Brazel, " $T_1$  and  $T_2$  relaxivities of succimer-coated  $MFe_2^{3+}O_4$  ( $M=Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  and  $Co^{2+}$ ) inverse spinel ferrites for potential use as phase-contrast agents in medical MRI" *J. Magn. Magn. Mat.* **321** (2009) 3899–3904.
- [7] S. Xie, B. Zhang, L. Wang, J. Wang, X. Li, G. Yang, F. Gao, "Superparamagnetic iron oxide nanoparticles coated with different polymers and their MRI contrast effects in the mouse brains" *Appl. Surf. Sci.* **326** (2015) 32–38.
- [8] N. Sattarahmady, T. Zare, A.R. Mehdizadeh, N. Azarpira, M. Heidari, M. Lotfi, H. Heli, "Dextrin-coated zinc substituted cobalt-ferrite nanoparticles as an MRI contrast agent: In vitro and in vivo imaging studies" *Colloid. Surface. B* **129** (2015) 15–20.
- [9] A. E. Deatsch, B. A. Evans, "Heating efficiency in magnetic nanoparticle hyperthermia" *J. Magn. Magn. Mat.* **354** (2014) 163–172.

- [10] D. Sakellari, K. Brintakis, A. Kostopoulou, E. Myrovali, K. Simeonidis, A. Lappas, M. Angelakeris, “Ferrimagnetic nanocrystal assemblies as versatile magnetic particle hyperthermia mediators” *Mater. Sci. Eng. C* **58** (2016) 187–193.
- [11] W. Gao, Y. Zheng, R. Wang, H. Chen, X. Cai, G. Lu, L. Chu, C. Xu, N. Zhang, Z. Wang, H. Ran, P. Li, C. Yang, Z. Mei, J. Song, “A smart, phase transitional and injectable DOX/PLGA-Fe implant for magnetic-hyperthermia-induced synergistic tumor eradication” *Acta Biomater.* **29** (2016) 298–306.
- [12] P. E. Le Renard, R. Lortz, C. Senatore, J. P. Rapin, F. Buchegger, A. Petri-Fink, H. Hofmann, E. Doelker, O. Jordan. “Magnetic and in vitro heating properties of implants formed *in situ* from injectable formulations and containing superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs) embedded in silica microparticles for magnetically induced local hyperthermia” *J. Magn. Magn. Mat.* **323** (2011) 1054–1063.
- [13] S. Lapwanit, T. Trakulsujaritchok, P. Na Nongkhai, “Chelating magnetic copolymer composite modified by click reaction for removal of heavy metal ions from aqueous solution” *Chem. Eng. J.* **289** (2016) 286–295.
- [14] M. Xie, L. Zeng, Q. Zhang, Y. Kang, H. Xiao, Y. Peng, X. Chen, J. Luo, “Synthesis and adsorption behavior of magnetic microspheres based on chitosan/organic rectorite for low-concentration heavy metal removal” *J. Alloy. Compd.* **647** (2015) 892–905.
- [15] J. Liu, W. Liu, Y. Wang, M. Xu, B. Wang. “A novel reusable nanocomposite adsorbent, xanthated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-chitosan grafted onto graphene oxide, for removing Cu(II) from aqueous solutions” *Appl. Surf. Sci.* **367** (2016) 327–334.
- [16] R. Coghill, *El libro de la magnetoterapia*, Ed. Sirio, S.A., 2001.
- [17] C. Vittoria, *Microwave Properties of Magnetic Films*, Ed. World Scientific, 1993.
- [18] M. Aguilar Gutiérrez, *Bioelectromagnetismo: campos eléctricos y magnéticos y seres vivos*, Ed. CSIC - CSIC Press, 2001.
- [19] S. Chikazumi, C. D. Graham, *Physics of Ferromagnetism*, OUP Oxford, 2009.
- [20] N. A. Spaldin, *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, 2010.

- [21] C. N. R. Rao, J. Gopalakrishnan, *New directions in solid state chemistry*, Cambridge University Press, 1997.
- [22] A. Goldman, *Modern Ferrite Technology*, Springer Science & Business Media, 2006.
- [23] A. Michel, *Phénomènes magnétiques et structure*, Masson et Cie, 1966.
- [24] P. Weiss, “L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique” *J. de Phys.* **6** (1907) 661–690.
- [25] Richard P Feynman, “There's Plenty of Room at the Bottom” *Engineering and Science* **23** (1960) 22–36.
- [26] J. K. Laylin, *Nobel Laureates in Chemistry, 1901-1992*, Chemical Heritage Foundation, 1993.
- [27] C.P Bean, J. D. Livingston, “Superparamagnetism”, *J. Appl. Phys.* **30** (1959) 120–129.
- [28] G. C. Papaefthymiou, “Nanoparticle magnetism”, *Nano Today* **4** (2009), 438–447.
- [29] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition*, CRC Press, 2004.
- [30] L. M. Socolovsky, M. Knobel, J. M. Vargas. “Propiedades magnéticas de sistemas nanocristalinos: conceptos básicos”, *Rev. Cub. Fis.* **20** (2003) 3–11.
- [31] I. Sharifi, H. Shokrollahi, S. Amiri, “Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications” *J. Magn. Magn. Mater.* **324** (2012) 903–915.
- [32] A. Virden, S. Wells, K. O'Grady, “Physical and magnetic properties of highly anisotropic cobalt ferrite particles” *J. Magn. Magn. Mat.* **316** (2007) e768–e771.
- [33] S. Mørup, E. Brok, C. Frandsen, “Spin Structures in Magnetic Nanoparticles” *J. Nanomater.* **2013** (2013), 720629.
- [34] C. Vázquez-Vázquez, M.A. Lopez-Quintela, M.C. Bujan-Nuñez, J. Rivas, “Finite size and surface effects on the magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles” *J. Nanopart. Res.* **13** (2011) 1663–1676.

- [35] S. S. Papell. “Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles”. N° patente 3,215,572.
- [36] C. Scherer, A. M. Figueiredo Neto, “Ferrofluids: properties and applications” *Braz. J. Phys.* **35**, (2005) 718–727.
- [37] L. Shen, Y. Qiao, Y. Guon, S. Meng, G. Yang, M. Wu, J. Zhao, “Facile co-precipitation synthesis of shape-controlled magnetite nanoparticles” *Ceram. Int.* **40** (2014) 1519–1524.
- [38] K. Petcharoen, A. Sirivat, “Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method” *Mat. Sci. Eng. B* **177** (2012) 421–427.
- [39] R. R. Bhosale, A. Kumar, F. Al Momani, I. Alxneit, “Propylene oxide assisted sol–gel synthesis of zinc ferrite nanoparticles for solar fuel production” *Ceram. Int.* **42** (2016) 2431–2438.
- [40] X. Guoxi, X. Yuebin. “Effects on magnetic properties of different metal ions substitution cobalt ferrites synthesis by sol–gel auto-combustion route using used batteries” *Mater. Lett.* **164** (2016) 444–448.
- [41] Y. Bi, Y. Ren, F. Bi, T. He, “Water-assisted and surfactant-free synthesis of cobalt ferrite nanospheres via solvothermal method” *J. Alloy. Compd.* **646** (2015) 827–832.
- [42] M. Penchal Reddy, A.M.A. Mohamed, “One-pot solvothermal synthesis and performance of mesoporous magnetic ferrite  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  nanospheres” *Micropor. Mesopor. Mat.* **215** (2015) 37–45.
- [43] S.G. Gawas, V.M.S. Verenkar, “Precursor combustion synthesis of nanocrystalline cobalt substituted nickel zinc ferrites from hydrazinated mixed metal fumarates” *Thermochim. Acta* **605** (2015) 16–21.
- [44] L. Avazpour, M.A. Zandi khajeh, M.R. Toroghinejad, H. Shokrollahi, “Synthesis of single-phase cobalt ferrite nanoparticles via a novel EDTA/EG precursor-based route and their magnetic properties” *J. Alloy. Compd.* **637** (2015) 497–503.

- [45] D. G. Shchukin, I. L. Radtchenko, G. B. Sukhorukov, “Micron-scale hollow polyelectrolyte capsules with nanosized magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  inside” *Mater. Lett.* **57** (2003) 1743–1747.
- [46] H. A. Choudhury, A. Choudhary, M. Sivakumar, V. S. Moholkar, “Mechanistic investigation of the sonochemical synthesis of zinc ferrite” *Ultrason. Sonochem.* **20** (2013) 294–302.
- [47] Z. A. Gilani, M. F. Warsi, M. A. Khan, I. Shakir, M. Shahid, M. N. Anjum, “Impacts of neodymium on structural, spectral and dielectric properties of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanocrystalline ferrites fabricated via micro-emulsion technique” *Physica E* **73** (2015) 169–174.
- [48] K. Pemartin, C. Solans, J. Alvarez-Quintana, M. Sanchez-Dominguez, “Synthesis of Mn–Zn ferrite nanoparticles by the oil-in-water microemulsion reaction method” *Colloid. Surface. A* **451** (2014) 161–171.
- [49] J.S. Ghodake, R. C. Kambale, T.J. Shinde, P.K. Maskar, S.S. Suryavanshi, “Magnetic and microwave absorbing properties of  $\text{Co}^{2+}$  substituted nickel–zinc ferrites with the emphasis on initial permeability studies” *J. Magn. Magn. Mater.* **401** (2016) 938–942.
- [50] M. Sundararajan, L. J. Kennedy, U. Aruldoss, Sk. K. Pasha, J. J. Vijaya, S. Dunn, “Microwave combustion synthesis of zinc substituted nanocrystalline spinel cobalt ferrite: Structural and magnetic studies” *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **40** (2015) 1–10.
- [51] V.V. Korolev, A.G. Ramazanova, A.V. Blinov, “Adsorption of surfactants on superfine magnetite” *Russ. Chem. Bull.* **51** (2002) 2044–2049.
- [52] W. Jiang, Y. Wu, B. He, X. Zeng, K. Lai, Z. Gu, “Effect of sodium oleate as a buffer on the synthesis of superparamagnetic magnetite colloids” *J. Colloid Interf. Sci.* **347** (2010) 1–7.
- [53] J. LeFort, “Mémoire sur les oxydes ferrosol-ferriques et leurs combinaisons” *C. R. Acad. Sci. Paris* **34** (1852) 488–491.

- [54] A. Dey, M.K. Purkait, “Effect of fatty acid chain length and concentration on the structural properties of the coated  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles” *J. Ind. Eng. Chem.* **24** (2015) 181–187.
- [55] J.B. Mamani, A.J. Costa-Filho, D.R. Cornejo, E.D. Vieira, L.F. Gamarra, “Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles coated with lauric acid” *Mater. Charact.* **81** (2013) 28–36.
- [56] W. Liaoa, Y. Ma, A. Chen, Y. Yang, “Preparation of fatty acids coated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles for adsorption and determination of benzo(a)pyrene in environmental water samples” *Chem. Eng. J.* **271** (2015) 232–239.
- [57] Z. Azari, E. Pourbasheer, A. Beheshti, “Mixed hemimicelles solid-phase extraction based on sodium dodecyl sulfate (SDS)-coated nano-magnets for the spectrophotometric determination of Fingolomid in biological fluids” *Spectrochim. Acta A* **153** (2016) 599–604.
- [58] Y. Zhang, Z. Nan, “Modified magnetic properties of  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  by CTAB with coprecipitation method” *Mater. Lett.* **149** (2015) 22–24.
- [59] J. A. Ramos Guivar, E. Aparecido Sanches, C. J. Magon, E. G. Ramos Fernandes, “Preparation and characterization of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)-stabilized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles for electrochemistry detection of citric acid” *J. Electroanal. Chem.* **755** (2015) 158–166.
- [60] Y.Y. Meng, M.H. He, Q. Zeng, D.L. Jiao, S. Shukla, R.V. Ramanujan, Z.W. Liu, “Synthesis of barium ferrite ultrafine powders by a sol–gel combustion method using glycine gels” *J. Alloy. Compd.* **583** (2014) 220–225.
- [61] M. Sajjiaa, M. Oubaha, M. Hasanuzzaman, A.G. Olabi, “Developments of cobalt ferrite nanoparticles prepared by the sol–gel process” *Ceram. Int.* **40** (2014) 1147–1154.
- [62] K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology*, Cambridge University Press, 2008.
- [63] M. Yoshimura, H. Suda, *Hydrothermal Processing of hydroxiapatite: past, present and future*, in: P. W. Brown, B. Constanz, *Hydroxyapatite and Related Materials*, CRC Press, Florida, 1994, 45–72.

- [64] M. Zahraei, A. Monshi, M. del P. Morales, D. Shahbazi-Gahrouei, M. Amirnasr, B. Behdadfar, “Hydrothermal synthesis of fine stabilized superparamagnetic nanoparticles of  $\text{Zn}^{2+}$  substituted manganese ferrite” *J. Magn. Magn. Mater.* **393** (2015) 429–436.
- [65] C.C. Berry, “Progress in functionalization of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine” *J. Phys. D Appl. Phys.* **42** (2009) 224003.
- [66] T. Wu, M. Y. Hua, J. P. Chen, K. C. Wei, S. M. Jung, Y. J. Chang, M. J. Jou, Y. H. Ma. “Effects of external magnetic field on biodistribution of nanoparticles: A histological study” *J. Magn. Magn. Mater.* **311** (2007) 372–375.
- [67] R. Liang, S. Yang, F. Yan, J. He, “Kinetics of Oxidation Reaction for Magnetite Pellets” *J. Iron Steel Res. Int.* **20** (2013) 16–20.
- [68] I. Nedkov, T. Merodiiska, L. Slavov, R.E. Vandenberghe, Y. Kusano, J. Takada, “Surface oxidation, size and shape of nano-sized magnetite obtained by co-precipitation” *J. Magn. Magn. Mater.* **300** (2006) 358–367.
- [69] R. Przeniosło, I. Sosnowska, M. Stękiel, D. Wardecki, A. Fitch, J. B. Jasiński “Monoclinic deformation of the crystal lattice of hematite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ” *Physica B* **449** (2014) 72–76.
- [70] C. L. Snow, Q. Shi, J. Boerio-Goates, B. F. Woodfield “Heat capacity, third-law entropy, and low-temperature physical behavior of bulk hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )” *J. Chem. Thermodyn.* **42** (2010) 1136–1141.
- [71] J. Hajduová, M. Uchmana, I. Safarík, M. Safaríková, M. Slouf, S. Pispas, M. Stepánek “Aggregation of superparamagnetic iron oxide nanoparticles in dilute aqueous dispersions: Effect of coating by double-hydrophilic block polyelectrolyte” *Colloid. Surf. A* **483** (2015) 1–7.
- [72] L. Chekli, S. Phuntsho, M. Roy, E. Lombi, E. Donner, H. K. Shon “Assessing the aggregation behaviour of iron oxide nanoparticles under relevant environmental conditions using a multi-method approach” *Water Res.* **47** (2013) 4585–4599.
- [73] S. Avrameas, J.-L. Guesdon, *Magnetic gel suitable to immunoenzymatic determinations*, N° patente 4,241,176



- [74] S. Dufort, L. Sancey, J.-L. Coll “Physico-chemical parameters that govern nanoparticles fate also dictate rules for their molecular evolution” *Adv. Drug Deliver. Rev.* **64** (2012) 179–189.
- [75] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst, R. N. Muller “Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications” *Chem. Rev.* **108** (2008) 2064–2110.
- [76] A. Hajdú, M. Szekeres, I. Y. Tóth, R. A. Bauer, J. Mihály, I. Zupkó, E. Tombácz “Enhanced stability of polyacrylate-coated magnetite nanoparticles in biorelevant media” *Colloid. Surface. B* **94** (2012) 242–249.
- [77] A. Kaushik, P. R. Solanki, A. A. Ansari, G. Sumana, S. Ahmad, B. D. Malhotra, “Iron oxide-chitosan nanobiocomposite for urea sensor” *Sensor. Actuat. B-Chem.* **138** (2009) 572–580.
- [78] A. K. Hauser, R. J. Wydra, N. A. Stocke, K. W. Anderson, J. Z. Hilt, “Magnetic nanoparticles and nanocomposites for remote controlled therapies” *J. Control. Release* **219** (2015) 76–94.
- [79] S. Chen, K. Yang, R. G. Tuguntaev, A. Mozhi, J. Zhang, P. C. Wang, X.-J. Liang, “Targeting tumor microenvironment with PEG-based amphiphilic nanoparticles to overcome chemoresistance” *Nanomed. Nanotechnol.* **12** (2016) 269–286.
- [80] D. Le Corre, H. Angellier-Coussy, “Preparation and application of starch nanoparticles for nanocomposites: A review” *React. Funct. Polym.* **85** (2014) 97–120.
- [81] Y. Zheng, J. Monty, R. J. Linhardt, “Polysaccharide-based nanocomposites and their applications” *Carbohydr. Res.* **405** (2015) 23–32.
- [82] L. Khanna, N.K. Verma, “Silica/potassium ferrite nanocomposite: Structural, morphological, magnetic, thermal and in vitro cytotoxicity analysis” *Mater. Sci. Eng. B-Adv.* **178** (2013) 1230–1239.
- [83] F. Zeb, W. Sarwer, K. Nadeem, M. Kamran, M. Mumtaz, H. Krenn, I. Letofsky-Papst “Surface spin-glass in cobalt ferrite nanoparticles dispersed in silica matrix” *J. Magn. Magn. Mater.* **407** (2016) 241–246.

- [84] K. Nadeem, F. Zeb, M. Azeem Abid, M. Mumtaz, M. Anis ur Rehman “Effect of amorphous silica matrix on structural, magnetic, and dielectric properties of cobalt ferrite/silica nanocomposites” *J. Non-Cryst. Solids* **400** (2014) 45–50
- [85] G. Baldi, D. Bonacchi, C. Innocenti, G. Lorenzi, C. Sangregorio. “Cobalt ferrite nanoparticles: The control of the particle size and surface state and their effects on magnetic properties” *J. Magn. Magn. Mater.* **311** (2007) 10–16.
- [86] C. Barrera, A.P. Herrera, C. Rinaldi “Colloidal dispersions of monodisperse magnetite nanoparticles modified with poly(ethylene glycol)” *J. Colloid Interf. Sci.* **329** (2009) 107–113.
- [87] N. Tomašovičová, M. Koneracká, P. Kopčanský, M. Timko, V. Závášová “Infrared study of biocompatible magnetic nanoparticles” *Meas. Sci. Rev.* **6** (2006) 32–35.
- [88] M. D. Shultz, S. Calvin, P. P. Fatouros, S. A. Morrison, E. E. Carpenter “Enhanced ferrite nanoparticles as MRI contrast agents” *J. Magn. Magn. Mater.* **311** (2007) 464–468.
- [89] S. Rana, A. Gallo, R.S. Srivastava, R.D.K. Misra “On the suitability of nanocrystalline ferrites as a magnetic carrier for drug delivery: Functionalization, conjugation and drug release kinetics” *Acta Biomater.* **3** (2007) 233–242.
- [90] S. Mirzaee, S. Farjami Shayesteh, S. Mahdaviifar “Anisotropy investigation of cobalt ferrite nanoparticles embedded in polyvinyl alcohol matrix: A Monte Carlo study” *Polymer* **55** (2014) 3713–3719.
- [91] M. Rahimi, P. Kameli, M. Ranjbar, H. Salamati, “The effect of polyvinyl alcohol (PVA) coating on structural, magnetic properties and spin dynamics of  $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ferrite nanoparticles” *J. Magn. Magn. Mater.* **347** (2013) 139–145.
- [92] L.A. García-Cerda, M.U. Escareño-Castro, M. Salazar-Zertuche “Preparation and characterization of polyvinyl alcohol–cobalt ferrite nanocomposites” *J. Non-Cryst. Solids* **353** (2007) 808–810.
- [93] M. G. Naseri, E. B. Saion, H. A. Ahangar, M. Hashima, A. H. Shaari “Simple preparation and characterization of nickel ferrite nanocrystals by a thermal treatment method” *Powder Technol.* **212** (2011) 80–88.

- [94] H. L. Liu, S. Pil Ko, J.-H. Wu, M.-H. Jung, J. Hyun Min, J. Hun Lee, B. Hyun An, Y. Keun Kim “One-pot polyol synthesis of monosize PVP-coated sub-5 nm  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles for biomedical applications” *J. Magn. Magn. Mater.* **310** (2007) e815–e817.
- [95] R. Mohan, S. Sankarajan, G. Thiruppathi “Structural and optical studies of PHEMA encapsulated  $\text{ZnS: Ni}^{2+}$  nanoparticles” *Spectrochim. Acta A* **146** (2015) 7–12.
- [96] J. Tang, E. Skotadis, S. Stathopoulos, V. Roussi, V. Tsouti, D. Tsoukalas “PHEMA functionalization of gold nanoparticles for vapor sensing: Chemi-resistance, chemi-capacitance and chemi-impedance” *Sensor. Actuat. B-Chem.* **170** (2012) 129–136.
- [97] W. Chen, S. Mørup, M. F. Hansen, T. Banert, U. A. Peuker “A Mössbauer study of the chemical stability of iron oxide nanoparticles in PMMA and PVB beads” *J. Magn. Magn. Mater.* **320** (2008) 2099–2105.
- [98] A. Hannour, D. Vincent, F. Kahlouche, A. Tchangoulia, S. Neveu, V. Dupuis “Self-biased cobalt ferrite nanocomposites for microwave applications” *J. Magn. Magn. Mater.* **353** (2014) 29–33.
- [99] Z. Cao, W. Jiang, X. Ye, X. Gong “Preparation of superparamagnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /PMMA nano composites and their magnetorheological characteristics” *J. Magn. Magn. Mater.* **320** (2008) 1499–1502.
- [100] H. Liu, F. Xu, L. Li, Y. Wang, H. Qiu “A novel  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /polyacrylate nanocomposite prepared via an in situ polymerization in emulsion system” *React. Funct. Polym.* **69** (2009) 43–47.
- [101] A. L. Gurgel, J. M. Soares, D. S. Chaves, D. S. Chaves, M. M. Xavier, Jr., M. A. Morales, E. M. Baggio-Saitovitch “Size selected synthesis of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles prepared in a chitosan matrix” *J. Appl. Phys.* **107** (2010) 09A746.
- [102] J. Qu, G. Liu, Y. Wang, R. Hong “Preparation of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -chitosan nanoparticles used for hyperthermia” *Adv. Powder Technol.* **21** (2010) 461–467.
- [103] M. Yu, S. Huang, K. Jun Yu, A. Morss Clyne “Dextran and Polymer Polyethylene Glycol (PEG) Coating Reduce Both 5 and 30 nm Iron Oxide Nanoparticle Cytotoxicity in 2D and 3D Cell Culture” *Int. J. Mol. Sci.* **13** (2012) 5554–5570.

- [104] S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, P. Veverka, G. Goglio, A. Demourgues, J. Portier, E. Pollert, E. Duguet “Magnetic nanoparticle design for medical applications” *Prog. Solid State Ch.* **34** (2006) 237–247.
- [105] S. Palanikumar, P. Siva, B. Meenarathi, L. Kannammal, R. Anbarasan “Effect of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  on the sedimentation and structure–property relationship of starch under different pHs” *Int. J. Biol. Macromol.* **67** (2014) 91–98.
- [106] D.-H. Kim, K.-N. Kim, K.-M. Kim, Y.-K. Lee “Targeting to carcinoma cells with chitosan- and starch-coated magnetic nanoparticles for magnetic hyperthermia” *J. Biomed. Mater. Res. A* **88** (2009) 1–11.
- [107] R. D. Peterson, W. Chen, B. T. Cunningham, J. E. Andrade “Enhanced sandwich immunoassay using antibody-functionalized magnetic iron-oxide nanoparticles for extraction and detection of soluble transferrin receptor on a photonic crystal biosensor” *Biosens. Bioelectron.* **74** (2015) 815–822.
- [108] K. Kanazaki, K. Sano, A. Makino, Y. Shimizu, F. Yamauchi, S. Ogawa, N. Ding, T. Yano, T. Temma, M. Ono, H. Saji “Development of anti-HER2 fragment antibody conjugated to iron oxide nanoparticles for in vivo HER2-targeted photoacoustic tumor imaging” *Nanomed. Nanotechnol.* **11** (2015) 2051–2060.
- [109] R. Turton, R. C. Bailie, W. B. Whiting, J.A. Shaeiwitz, *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes*, Pearson Education, 2008.
- [110] S. C. Reshma, S. Syama, P.V. Mohanan “Nano-biointeractions of PEGylated and bare reduced graphene oxide on lung alveolar epithelial cells: A comparative in vitro study” *Colloid. Surface. B* **140** (2016) 104–116.
- [111] M. Lin, R. Zou, H. Shi, S. Yu, X. Li, R. Guo, L. Yan, G. Li, Y. Liu, L. Dai “Ocular biocompatibility evaluation of hydroxyl-functionalized graphene” *Mater Sci. Eng. C-Biomim.* **50** (2015) 300–308
- [112] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, 2008.
- [113] B. Ramezanzadeh, H. Vakili, R. Amini “The effects of addition of poly(vinyl)alcohol (PVA) as a green corrosion inhibitor the phosphate conversion

coating on the anticorrosion and adhesion properties of the epoxy coating on the steel substrate” *Appl. Surf. Sci.* **327** (2015) 174–181.

[114] F. Zhou, R. Zhou, X. Hao, X. Wu, W. Rao, Y. Chen, D. Gao “Influences of surfactant (PVA) concentration and pH on the preparation of copper nanoparticles by electron beam irradiation” *Radiat. Phys. Chem.* **77** (2008) 169–173.

[115] O.S. Alade, K. Sasaki, Y. Sugai, B. Ademodi, M. Nakano “Bitumen emulsification using a hydrophilic polymeric surfactant: Performance evaluation in the presence of salinity” *J. Petrol. Sci. Eng.* **138** (2016) 66–76.

[116] M. Szycher, C. P. Sharma, *Blood Compatible Materials and Devices: Perspectives Towards the 21st Century*, CRC Press, 1990.

[117] S. Sasaki, T. Murakami, A. Suzuki “Frictional properties of physically cross-linked PVA hydrogels as artificial cartilage” *Biosurf. Biotribol.* **2** (2016) 11–17.

[118] B. D Ratner, *Biomaterials Science, An Introduction to Materials in Medicine*, Elsevier Academic Press, 2004.

[119] I. Perçin, V. Karakoç, S. Akgöl, E. Aksöz, A. Denizli “Poly(hydroxyethyl methacrylate) based magnetic nanoparticles for plasmid DNA purification from *Escherichia coli* lysate” *Mater. Sci. Eng. C* **32** (2012) 1133–1140.

[120] K. Hayashi, K. Maeda, M. Moriya, W. Sakamoto, T. Yogo “In situ synthesis of cobalt ferrite nanoparticle/polymer hybrid from a mixed Fe–Co methacrylate for magnetic hyperthermia” *J. Magn. Magn. Mater.* **324** (2012) 3158–3164.

[121] J. Yang, P. Zhang, L. Tang, P. Sun, W. Liu, P. Sun, A. Zuo, D. Liang “Temperature-tuned DNA condensation and gene transfection by PEI-g-(PMEO<sub>2</sub>MA-b-PHEMA) copolymer-based nonviral vectors” *Biomaterials* **31** (2010) 144–155.

[122] M. N.V. Ravi Kumar, “A review of chitin and chitosan applications” *React. Funct. Polym.* **46** (2000) 1–27.

[123] C. Sander, H. Mørck Nielsen, J. Jacobsen “Buccal delivery of metformin: TR146 cell culture model evaluating the use of bioadhesive chitosan discs for drug permeability enhancement” *Int. J. Pharm.* **458** (2013) 254–261.

- [124] C. Xiao, R. You, Y. Fan, Y. Zhang “Tunable functional hydrogels formed from a versatile water-soluble chitosan” *Int. J. Biol. Macromol.* **85** (2016) 386–390.
- [125] F. Wahida, J.-J. Yin, D.-D. Xue, H. Xue, Y.-S. Lu, C. Zhong, L.-Q. Chu “Synthesis and characterization of antibacterial carboxymethyl chitosan/ZnO nanocomposite hydrogels” *Int. J. Biol. Macromol.* **88** (2016) 273–279.
- [126] M. Ocaña, E. Cantelar, F. Cussó, “A facile single-step procedure for the synthesis of luminescent  $\text{Ln}^{3+}:\text{YVO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}$  or  $\text{Er} + \text{Yb}$ )-silica nanocomposites” *Mater. Chem. Phys.* **125** (2011) 224–230.
- [127] L. M. Liz-Marzán, P. Mulvaney, “The Assembly of Coated Nanocrystals” *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 7312–7326.
- [128] H. Das, T. Arai, N. Debnath, N. Sakamoto, K. Shinozaki, H. Suzuki, N. Wakiya, “Impact of acidic catalyst to coat superparamagnetic magnesium ferrite nanoparticles with silica shell via sol–gel approach” *Adv. Powder Technol.* **27** (2016) 541–549.
- [129] M. Gharagozlou, B. Ramezanzadeh, Z. Baradaran, “Synthesize and characterization of a novel anticorrosive cobalt ferrite nanoparticles dispersed in silica matrix ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ ) to improve the corrosion protection performance of epoxy coating” *Appl. Surf. Sci.* **377** (2016) 86–98.
- [130] Y. Iqbal, H. Bae, I. Rhee, S. Hong, “Magnetic heating of silica-coated manganese ferrite nanoparticles” *J. Magn. Magn. Mat.* **409** (2016) 80–86.
- [131] M. Darbandia, G. Urban, M. Krüger, “Bright luminescent, colloidal stable silica coated CdSe/ZnS nanocomposite by an in situ, one-pot surface functionalization” *J. Colloid Interf. Sci.* **365** (2012) 41–45.
- [132] S. Rahman, S. Shah, C. Santra, D. Sen, S. Sharma, J.K. Pandey, S. Mazumder, B. Chowdhury, “Controllable synthesis of niobium doped mesoporous silica materials with various morphologies and its activity for oxidative catalysis” *Micropor. Mesopor. Mat.* **226** (2016) 169–178.
- [133] X. Liu, Y. Li, Z. Zhang, X. Li, M. Zhao, C. Su, “Synthesis of silica/metatitanic acid nanocomposite and evaluation of its catalytic performance for aquathermolysis reaction of extra-heavy crude oil” *J. Energy Chem.* **24** (2015) 472–476.

- [134] W. Wan, Y. Feng, J. Yang, W. Bu, T. Qiu, "Microstructure, mechanical and high-temperature dielectric properties of zirconia-reinforced fused silica ceramics" *Ceram. Int.* **42** (2016) 6436–6443.
- [135] F.N. Okoye, J. Durgaprasad, N.B. Singh, "Effect of silica fume on the mechanical properties of fly ash based-geopolymer concrete" *Ceram. Int.* **42** (2016) 3000–3006.
- [136] S. H. Araghi, M. H. Entezari, "Amino-functionalized silica magnetite nanoparticles for the simultaneous removal of pollutants from aqueous solution" *Appl. Surf. Sci.* **333** (2015) 68–77.
- [137] S. H. Araghi, M. H. Entezari, M. Chamsaz, "Modification of mesoporous silica magnetite nanoparticles by 3-aminopropyltriethoxysilane for the removal of Cr(VI) from aqueous solution" *Micropor. Mesopor. Mat.* **218** (2015) 101–111.
- [138] D. C. Culita, C. M. Simonescu, R.-E. Patescu, M. Dragne, N. Stanica, O. Oprea, "o-Vanillin functionalized mesoporous silica-coated magnetite nanoparticles for efficient removal of Pb(II) from water" *J. Solid State Chem.* **238** (2016) 311–320.
- [139] J. Prasad Rao, Peter Gruenberg, Kurt E. Geckeler, "Magnetic zero-valent metal polymer nanoparticles: Current trends, scope, and perspectives" *Prog. Polym. Sci.* **40** (2015) 138–147.
- [140] E. Petrovský, E. Herrero-Bervera, T. Harinarayana, D. Ivers, *The Earth's Magnetic Interior*, Springer Science & Business Media, 2011.
- [141] R. L. Rebodos, J. Vikesland "Effects of Oxidation on the Magnetization of Nanoparticulate Magnetite" *Langmuir* **26** (2010) 16745–16753.
- [142] L. De Matteis, L. Custardoy, R. Fernández-Pacheco, C. Magén, J. M. de la Fuente, C. Marquina, M. Ricardo Ibarra "Ultrathin MgO Coating of Superparamagnetic Magnetite Nanoparticles by Combined Coprecipitation and Sol–Gel Synthesis" *Chem. Mater.* **24** (2012) 451–456.
- [143] H. Shagholani, S. M. Ghoreishi, M. Mousazadeh, "Improvement of interaction between PVA and chitosan via magnetite nanoparticles for drug delivery application" *Int. J. Biol. Macromol.* **78** (2015) 130–136.

- [144] V. Balan, G. Dodi, N. Tudorachi, O. Ponta, V. Simon, M. Butnaru, L. Verestiuc, "Doxorubicin-loaded magnetic nanocapsules based on N-palmitoyl chitosan and magnetite: Synthesis and characterization" *Chem. Eng. J.* **279** (2015) 188–197.
- [145] J. Long, X. Yu, E. Xu, Z. Wu, X. Xu, Z. Jin, A. Jiao, "In situ synthesis of new magnetite chitosan/carrageenan nanocomposites by electrostatic interactions for protein delivery applications" *Carbohydr. Polym.* **131** (2015) 98–107.
- [146] G. A. Kloster, D. Muraca, C. Meiorin, K. R. Pirota, N. E. Marcovich, M. A. Mosiewicki, "Magnetic characterization of chitosan–magnetite nanocomposite films" *Eur. Polym. J.* **72** (2015) 202–211.
- [147] H. V. Tran, L. D. Tran, T. N. Nguyen, "Preparation of chitosan/magnetite composite beads and their application for removal of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution" *Mater. Sci.Eng. C* **30** (2010) 304–310.
- [148] E. Rafiee, M. Khodayari, "Synthesis and characterization of a green composite of  $H_3PW_{12}O_{40}$  and starch-coated magnetite nano particles as a magnetically-recoverable nano catalyst in Friedel-Crafts alkylation" *J. Mol. Catal. A-Chem* **398** (2015) 336–343.
- [149] M. Zhang, G. Pan, D. Zhao, G. He, "XAFS study of starch-stabilized magnetite nanoparticles and surface speciation of arsenate" *Environ. Pollut.* **159** (2011) 3509–3514.
- [150] B. An, Q. Liang, D. Zhao, "Removal of arsenic(V) from spent ion exchange brine using a new class of starch-bridged magnetite nanoparticles" *Water Res.* **45** (2011) 1961–1972.
- [151] E. Illés, E. Tombácz, M. Szekeres, I. Y. Tóth, Á. Szabó, B. Iván, "Novel carboxylated PEG-coating on magnetite nanoparticles designed for biomedical applications" *J. Magn. Magn. Mater.* **380** (2015) 132–139.
- [152] E. Cheraghipour, A.M. Tamaddon, S. Javadpour, I.J. Bruce, "PEG conjugated citrate-capped magnetite nanoparticles for biomedical applications" *J. Magn. Magn. Mater.* **328** (2013) 91–95.



- [153] E. Illés, M. Szekeres, E. Kupcsik, I. Y. Tóth, K. Farkas, A. Jedlovszky-Hajdú, E. Tombácz, “PEGylation of surfacted magnetite core–shell nanoparticles for biomedical application” *Colloid. Surface. A* **460** (2014) 429–440.
- [154] M.E. Khosroshahi, L. Ghazanfari, “Preparation and rheological studies of uncoated and PVA-coated magnetite nanofluid” *J. Magn. Magn. Mater.* **324** (2012) 4143–4146.
- [155] M. Olukman, O. Sanlı, E. Kondolot Solak, “Synthesis of magnetite in poly(vinyl alcohol) matrix and its use in separation of acetone/water mixtures via pervaporation, vapor permeation with and without temperature difference methods” *Vacuum* **120** (2015) 107–115.
- [156] S.-H. Hu, B.-J. Liao, C.-S. Chiang, P.-J. Chen, I.-W. Chen, S.-Y. Chen, “Core-Shell Nanocapsules Stabilized by Single-Component Polymer and Nanoparticles for Magneto-Chemotherapy/Hyperthermia with Multiple Drugs” *Adv. Mater.* **24** (2012) 3627–3632.
- [157] M. Davarpanah, A. Ahmadpour, T. Rohani Bastami, “Preparation and characterization of anion exchange resin decorated with magnetite nanoparticles for removal of p-toluic acid from aqueous solution” *J. Magn. Magn. Mater.* **375** (2015) 177–183.
- [158] V. V. Tolmacheva, V. V. Apyari, A. A. Furletov, S. G. Dmitrienko, Y. A. Zolotov, “Facile synthesis of magnetic hypercrosslinked polystyrene and its application in the magnetic solid-phase extraction of sulfonamides from water and milk samples before their HPLC determination” *Talanta* **152** (2016) 203–210.
- [159] B. Lee, S. Komarneni, *Chemical Processing of Ceramics, Second Edition*, CRC Press, 2005.
- [160] N. Sanpo, *Solution Precursor Plasma Spray System*, Springer, 2014.
- [161] L. Ai, Jing Jiang, “Influence of annealing temperature on the formation, microstructure and magnetic properties of spinel nanocrystalline cobalt ferrites” *Curr. Appl. Phys.* **10** (2010) 284–288.

- [162] A. P. Herrera, L. Polo-Corrales, E. Chavez, J. Cabarcas-Bolivar, O. N.C. Uwakweh, C. Rinaldi, "Influence of aging time of oleate precursor on the magnetic relaxation of cobalt ferrite nanoparticles synthesized by the thermal decomposition method" *J. Magn. Magn. Mat.* **328** (2013) 41–52.
- [163] S. Amiri, H. Shokrollahi, "The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science" *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.* **33** (2013) 1–8.
- [164] F. S. Yardımcı, M. Şenel, A. Baykal, "Amperometric hydrogen peroxide biosensor based on cobalt ferrite–chitosan nanocomposite" *Mater. Sci. Eng. C* **32** (2012) 269–275.
- [165] X. Zhao, W. Wang, Y. Zhang, S. Wu, F. Li, J. P. Liu, "Synthesis and characterization of gadolinium doped cobalt ferrite nanoparticles with enhanced adsorption capability for Congo Red" *Chem. Eng. J.* **250** (2014) 164–174.
- [166] M. A. Khan, M. M. Alam, M. Naushad, Z. A. Allothman, M. Kumar, T. Ahamad, "Sol–gel assisted synthesis of porous nano-crystalline  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  composite and its application in the removal of brilliant blue-R from aqueous phase: An ecofriendly and economical approach" *Chem. Eng. J.* **279** (2015) 416–424.
- [167] C. I. Covaliu, I. Jitaru, G. Paraschiv, E. Vasile, S.-Ş. Biri, L. Diamandescu, V. Ionita, H. Iovu, "Core–shell hybrid nanomaterials based on  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  particles coated with PVP or PEG biopolymers for applications in biomedicine" *Powder Technol.* **237** (2013) 415–426.
- [168] C. Yang, J. Jiang, X. Liu, C. Yin, C. Deng, "Rare earth ions doped polyaniline/cobalt ferrite nanocomposites via a novel coordination-oxidative polymerization-hydrothermal route: Preparation and microwave-absorbing properties" *J. Magn. Magn. Mater.* **404** (2016) 45–52.
- [169] P. Xiong, H. Huang, X. Wang, "Design and synthesis of ternary cobalt ferrite/graphene/polyaniline hierarchical nanocomposites for high-performance supercapacitors" *J. Power Sources* **245** (2014) 937–946.
- [170] A.B. Salunkhe, V.M. Khot, N.D. Thorat, M.R. Phadatare, C.I. Sathish, D.S. Dhawale, S.H. Pawar, "Polyvinyl alcohol functionalized cobalt ferrite nanoparticles for biomedical applications" *Appl. Surf. Sci.* **264** (2013) 598–604.

- [171] G. Wang, Y. Ma, J. Mu, Z. Zhang, X. Zhang, L. Zhang, H. Che, Y. Bai, J. Hou, H. Xie, "Monodisperse polyvinylpyrrolidone-coated  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles: Synthesis, characterization and cytotoxicity study" *Appl. Surf. Sci.* **365** (2016) 114–119.
- [172] V. Blanco, *Propiedades magnéticas de nanopartículas de ferritas  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M: elemento de transición)*, Tesis Doctoral, 2011.
- [173] N.-N. Jiang, Y. Yang, Y.-X. Zhang, J.-P. Zhou, P. Liu, C.-Y. Deng, "Influence of zinc concentration on structure, complex permittivity and permeability of Ni–Zn ferrites at high frequency" *J. Magn. Magn. Mater.* **401** (2016) 370–377.
- [174] X. Lu, G. Liang, Q. Sun, C. Yang, "High-frequency magnetic properties of Ni-Zn ferrite nanoparticles synthesized by a low temperature chemical method" *Mater. Lett.* **65** (2011) 674–676.
- [175] T. Ahmad, H. Bae, Y. Iqbal, I. Rhee, S. Hong, Y. Chang, J. Lee, D. Sohn, "Chitosan-coated nickel-ferrite nanoparticles as contrast agents in magnetic resonance imaging" *J. Magn. Magn. Mater.* **381** (2015) 151–157.
- [176] D. H. K. Reddy, S.-M. Lee, "Three-dimensional porous spinel ferrite as an adsorbent for Pb(II) removal from aqueous solutions" *Ind. Eng. Chem. Res.* **52** (2013) 15789–15800.
- [177] W. Wang, Q. Hao, W. Lei, X. Xia, X. Wang, "Ternary nitrogen-doped graphene/nickel ferrite/polyaniline nanocomposites for high-performance supercapacitors" *J. Power Sources* **269** (2014) 250–259.
- [178] M. Khairy, M.E. Gouda, "Electrical and optical properties of nickel ferrite/polyaniline nanocomposite" *J. Adv. Res.* **6** (2015), 555–562.
- [179] A.H. Ashour, O.M. Hemeda, Z.K. Heiba, S.M. Al-Zahrani, "Electrical and thermal behavior of PS/ferrite composite" *J. Magn. Magn. Mater.* **369** (2014) 260–267.
- [180] Q. Li, Y. Li, X. Li, S. Chen, S. Zhang, J. Wang, C. Hou, "A facile synthesis of superparamagnetic hybrid hollow nanospheres based on monodisperse nickel–zinc ferrite/polyethylene glycol and their electromagnetic, microwave absorbing properties" *J. Alloy. Compd.* **608** (2014) 35–43.

- [181] B. Paul, D. D. Purkayastha, S. Sankar, “Size-controlled synthesis of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanospheres via a PEG assisted hydrothermal route and their catalytic properties in oxidation of alcohols by periodic acid” *Appl. Surf. Sci.* **370** (2016) 469–475.
- [182] P. Sivakumar, R. Ramesh, A. Ramanand, S. Ponnusamy, C. Muthamizhchelvan, “Preparation of sheet like polycrystalline  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanostructure with PVA matrices and their properties” *Mater. Lett.* **65** (2011) 1438–1440.



# **CAPÍTULO 2.**

## **OBJETIVOS**



## 2. OBJETIVOS

El objetivo principal de la investigación realizada ha sido la preparación y el estudio de nanocomposites magnéticos para usos diferentes. Como objetivos particulares se ha perseguido:

1. La síntesis de nanopartículas magnéticas de composición  $MFe_2O_4$  con  $M = Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  y  $Ni^{2+}$ , empleando tres métodos de preparación diferentes (coprecipitación, sol-gel e hidrotermal).
2. La caracterización estructural de las nanopartículas magnéticas sintetizadas y el análisis morfológico del polvo sintetizado en cada caso.
3. La evaluación del comportamiento magnético de la nanopartículas magnéticas  $MFe_2O_4$  sintetizadas.
4. La obtención de nanocomposites  $MFe_2O_4$ @corteza polimérica, a partir del recubrimiento de las nanopartículas magnéticas previamente sintetizadas con diferentes cortezas de tipo polimérico (quitosano, polietilenglicol (PEG), alcohol polivinílico (PVA), poli(metacrilato de 2-hidroxietilo) y (PHEMA)). En algunos casos, variando, además, los surfactantes empleados como agentes dispersantes de las nanopartículas y, en otros, con variación controlada de ciertos parámetros de reacción.
5. La caracterización estructural y el análisis morfológico de todos los nanocomposites sintetizados  $MFe_2O_4$ @corteza polimérica.
6. La evaluación comparada del comportamiento magnético de todos los nanocomposites  $MFe_2O_4$ @corteza polimérica y el de los núcleos magnéticos.
7. La obtención de nanocomposites  $MFe_2O_4$ @silice-APTES por recubrimiento de las nanopartículas magnéticas obtenidas con carácter previo, con un recubrimiento doble constituido por sílice amorfa y el polímero 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES).



8. La caracterización estructural y el análisis morfológico de todos los nanocomposites obtenidos  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ @silice-APTES.
9. La evaluación comparada del comportamiento magnético de todos los nanocomposites  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ @Silice-APTES y el de los núcleos magnéticos.
10. El ensayo de viabilidad de los nanocomposites  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ @Silice-APTES para su uso como membranas adsorbentes de cationes  $\text{Cu}^{2+}$  en disolución.

# **CAPÍTULO 3.**

## **PREPARACIÓN DE**

## **MUESTRAS**



### 3.1. SÍNTESIS DE NÚCLEOS MAGNÉTICOS $MFe_2O_4$ CON $M = Fe, Co$ y $Ni$ .

#### 3.1.1. Preparación de muestras $MFe_2O_4$ por coprecipitación.

Para llevar a cabo estas preparaciones se partió de cantidades estequiométricas de los cloruros pertinentes,  $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$  como precursor del catión  $Fe^{3+}$  y  $FeCl_2 \cdot 4 H_2O$ ,  $CoCl_2 \cdot 6 H_2O$  o  $NiCl_2 \cdot 6 H_2O$  como fuentes de  $M^{2+}$ .

Las cantidades estequiométricas de los precursores, previamente depositadas en vasos de precipitados, se disolvieron en 150 mL de agua destilada y las disoluciones resultantes se vertieron en un reactor de vidrio provisto de una camisa exterior que permite el control de la temperatura. A continuación, se les pasó una corriente continua de argón con el objeto de eliminar el  $O_2$  disuelto en el agua y evitar en la medida de lo posible la oxidación de  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$ . Transcurridos 5 minutos, en todas las disoluciones se adicionaron 15.6 mL de una disolución de amoníaco al 32%, hasta conseguir un pH igual a 10 y, empleando un baño termostático, se elevó la temperatura hasta  $75^\circ C$ . Seguidamente se añadió 1 mL de ácido oleico (AO), reactivo que en este caso actúa como agente surfactante.

Preparaciones equivalentes se llevaron a cabo utilizando surfactantes diferentes al ácido oleico: dodecilsulfato sódico (SDS), aceite de oliva comercial de una misma marca con distintos grados de acidez ( $0.2^\circ$  ó  $1.0^\circ$ ) (a mayor grado mayor cantidad de ácido graso libre) y alcohol polivinílico (PVA). En estas últimas preparaciones, el mililitro de ácido oleico fue sustituido por: 0.821 g de SDS, 1 mL de aceite de oliva comercial de  $0.2^\circ$  y  $1.0^\circ$  y 0.250 g de PVA. Como el SDS y PVA son sólidos en condiciones normales, estos surfactantes se disolvieron en la mínima cantidad de agua antes de adicionarlos al medio de reacción.

Todas las disoluciones resultantes se mantuvieron en agitación constante durante 1 h. Después se decantaron y los sólidos obtenidos se secaron a  $50^\circ C$  durante 4 h. Finalmente, se aislaron muestras de óxido  $Fe_3O_4$  de color negro.

Para la obtención de muestras puras de composición  $CoFe_2O_4$  (color negro) y  $NiFe_2O_4$  (color marrón), se hizo necesario un tratamiento térmico adicional a  $300^\circ C$  durante 2 h.

En la Figura 1 se muestra un esquema del proceso seguido en la síntesis de todas las muestras.

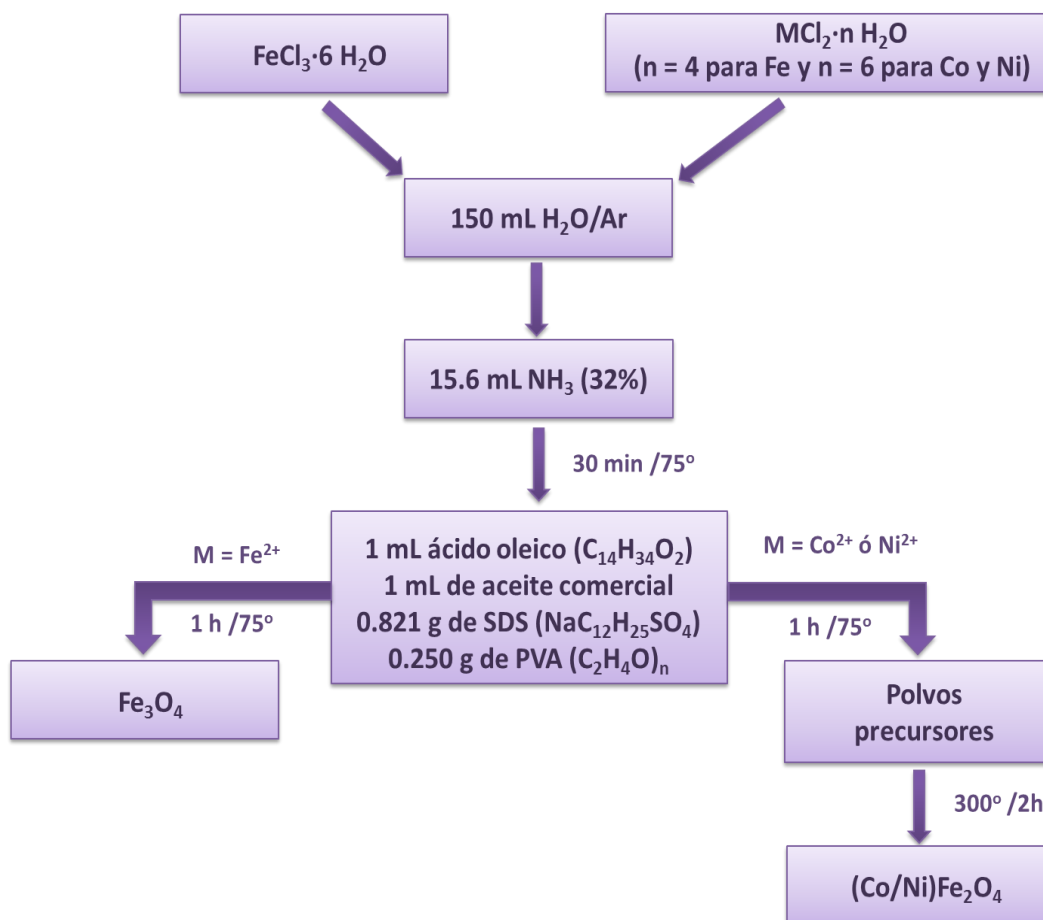


Figura 1. Esquema del proceso de síntesis de muestras  $M\text{Fe}_2\text{O}_4$  por coprecipitación.

La Tabla 1 recoge todo el conjunto de las muestras que se sintetizaron por coprecipitación, nombradas según la denominación que a continuación se describe. Se escribe CP para aludir al método de preparación (coprecipitación), después se hace referencia a la composición del núcleo y finalmente se alude al agente surfactante adicionado al medio de reacción, escribiendo una abreviatura: ácido oleico (AO), aceite comercial de 0.2° (O2), aceite comercial de 1° (O10), dodecilsulfato sódico (SDS) o alcohol polivinílico (PVA).

Tabla 1. Muestras  $MFe_2O_4$  preparadas por coprecipitación.

Núcleo	Surfactante	Muestra
$Fe_3O_4$	Ácido oleico	CP- $Fe_3O_4$ /AO
	Aceite de oliva 0.2°	CP- $Fe_3O_4$ /O2
	Aceite de oliva 1°	CP- $Fe_3O_4$ /O10
	Dodecilsulfato sódico	CP- $Fe_3O_4$ /SDS
	Alcohol polivinílico	CP- $Fe_3O_4$ /PVA
$CoFe_2O_4$	Ácido oleico	CP- $CoFe_2O_4$ / AO
	Aceite de oliva 0.2°	CP- $CoFe_2O_4$ /O2
	Aceite de oliva 1°	CP- $CoFe_2O_4$ /O10
$NiFe_2O_4$	Ácido oleico	CP- $NiFe_2O_4$ / AO
	Aceite de oliva 0.2°	CP- $NiFe_2O_4$ /O2
	Aceite de oliva 1°	CP- $NiFe_2O_4$ /O10

### 3.1.2. Preparación de muestras $MFe_2O_4$ por sol-gel.

En estas preparaciones se utilizaron como reactivos precursores los correspondientes nitratos,  $M(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  con  $M = Co$  ó  $Ni$ .

Las cantidades estequiométricas de los nitratos precursores se depositaron en vasos de precipitados y se disolvieron en 50 mL de agua destilada. A las disoluciones resultantes se les añadió ácido cítrico (AC), en proporción 1:1 con respecto a la suma de los moles de los nitratos metálicos, y después se sometieron a calentamiento hasta que el volumen de los vasos se redujo a la mitad (25 mL). En ese momento se adicionó etilenglicol (EG), en proporción 1:1 con respecto al contenido que se había puesto de ácido cítrico. Tras evaporar el disolvente, se observó un aumento brusco de la densidad de las dos disoluciones por formación de los respectivos geles. A continuación, los dos geles se dejaron envejecer durante 96 h (4 días) y se secaron en estufa a 130°C durante 2 h para eliminar el agua restante. Una vez secos, se trataron a 450°C durante 2 h. La muestra

$\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sintetizada, nombrada en esta tesis como SG- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , presenta un color negro, mientras que la de ferrita de níquel, SG- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , es de color marrón. En la Figura 2 se muestra el esquema del proceso llevado a cabo en estas preparaciones.

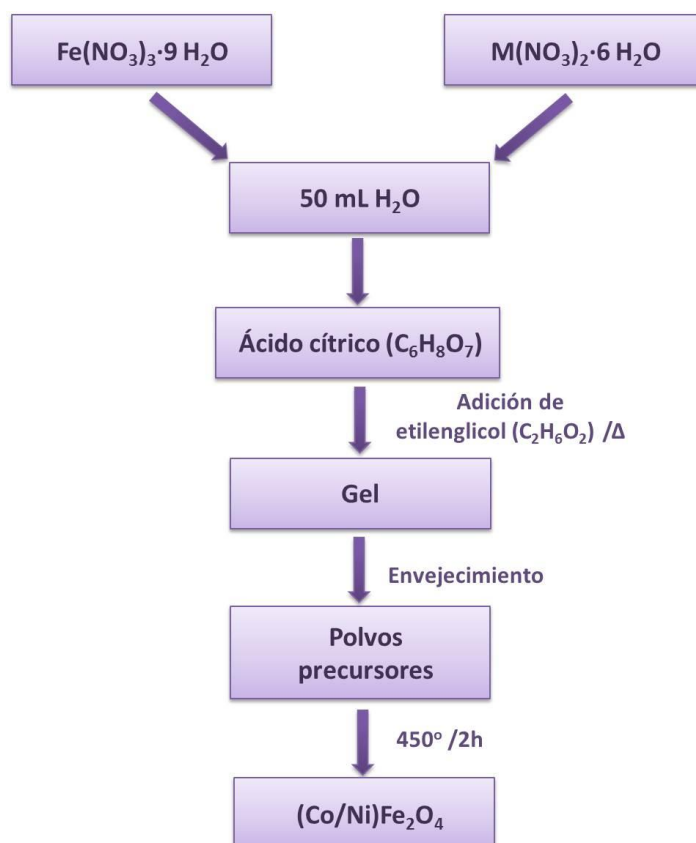


Figura 2. Esquema del proceso de obtención de muestras  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  por sol-gel.

### 3.1.3. Preparación de muestras $\text{MFe}_2\text{O}_4$ por síntesis hidrotermal.

Las preparaciones se realizaron empleando como reactivos precursores los correspondientes nitratos de hierro, cobalto y níquel ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) y sulfato de hierro (II)  $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Las cantidades estequiométricas de los reactivos, depositadas con carácter previo en vasos de precipitados, se vertieron en 20 mL de agua destilada. Estas disoluciones fueron homogeneizadas con agitación magnética durante 5 minutos bajo corriente de argón. A continuación, se les añadió 5 mL de hidróxido de potasio (KOH) 2M que actúa como agente mineralizante. Las disoluciones resultantes se transvasaron a vasos de teflón que fueron introducidos en autoclaves de acero. Para la obtención de muestras de ferrita de cobalto y de níquel, esos autoclaves se trataron a 180°C durante 3h; mientras que para el aislamiento de la muestra de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , este tratamiento fue de 120°C durante 3h.

Una vez finalizados los tratamientos térmicos y enfriados los autoclaves, las suspensiones obtenidas se transfirieron a vasos y, en ellos, se procedió a la separación del polvo sólido del líquido por medio de un imán. Estos polvos se lavaron con agua.

En la Figura 3 se expone un esquema del proceso seguido para la obtención de las muestras que, en esta tesis, se nombran como HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , HT- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y HT- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

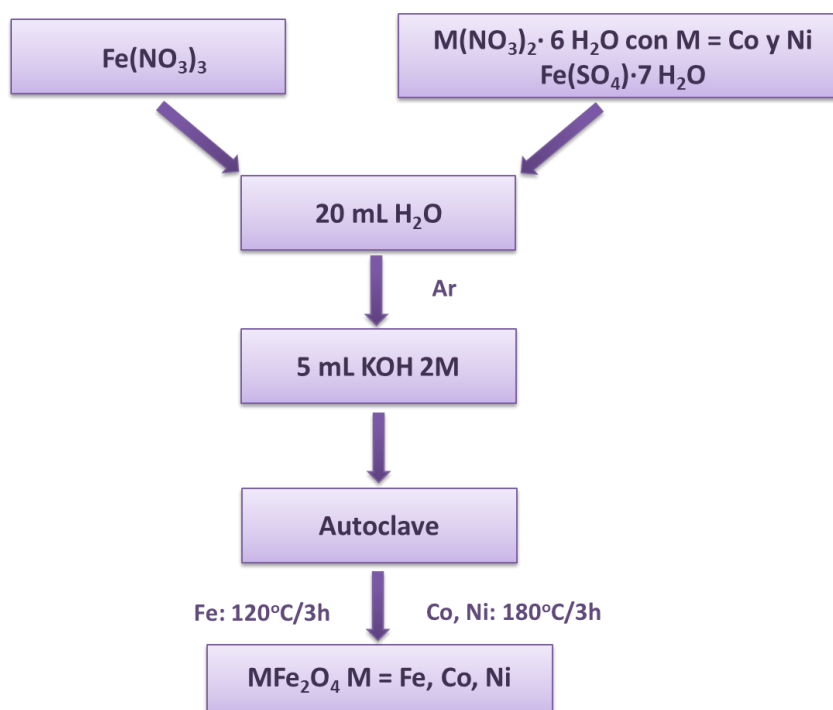


Figura 3. Secuencias del proceso de síntesis de muestras  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  vía hidrotermal.



## **3.2. Ensayos de síntesis de nanocomposites $\text{MFe}_2\text{O}_4$ @corteza polimérica.**

### **3.2.1. Recubrimientos con quitosano.**

Los ensayos de recubrimiento con quitosano se realizaron utilizando las muestras  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  que se sintetizaron por coprecipitación, sol-gel y síntesis hidrotermal con adición de ácido oleico como agente surfactante.

Se partió de 0.125 g de las respectivas muestras y estas cantidades se depositaron en matraces de tipo erlenmeyer a los que ya se les había añadido: 0.250 g de quitosano y 0.25 mL de ácido oleico en 50 mL de una disolución de ácido acético ( $\text{AcOH}$ ) al 2% en volumen (49 mL  $\text{H}_2\text{O}$  + 1 mL  $\text{AcOH}$ ). Los matraces se introdujeron en un baño de ultrasonidos durante 10 minutos y las suspensiones resultantes se vertieron en un reactor de doble camisa, siendo agitadas durante 20 minutos bajo corriente de Ar. Durante ese tiempo, la temperatura del reactor se fue incrementando hasta los 40 °C. Se adicionó 1 mL de glutaraldehído (GA, solución al 25%) que actúa como agente entrecruzante y las suspensiones resultantes se mantuvieron bajo agitación constante durante 3 h. Finalmente, se aislaron polvos por decantación magnética que se lavaron con una mezcla agua/etanol y se secaron a 50°C durante 2 h.

En todos los casos, las muestras de polvo obtenidas son de color semejante al del núcleo (muestra  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ ) sobre el que se ensaya el recubrimiento: negro para las asociaciones de quitosano con núcleos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y marrón oscuro para las de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  con quitosano.

En las Tablas 2 a 5 se resume el conjunto de muestras sintetizadas. Cabe indicar que en estas tablas las muestras se nombran añadiendo una Q para aludir al quitosano empleado como recubrimiento y GA para referenciar al glutaraldehído que se usa como agente entrecruzante. Las diferentes tablas incluyen las muestras preparadas en los diferentes ensayos realizados con variación de distintos parámetros: distinto núcleo magnético (Tabla 2), diferente surfactante adicionado al medio de reacción (Tabla 3), porcentaje de agente entrecruzante utilizado (Tabla 4) y tiempo empleado en la reacción de recubrimiento (Tabla 5).

Tabla 2. Muestras  $MFe_2O_4@$ quitosano.

Núcleo	Muestra
$Fe_3O_4$	CP- $Fe_3O_4$ /AO-Q
	HT- $Fe_3O_4$ /Q
$CoFe_2O_4$	CP- $CoFe_2O_4$ /AO-Q
	SG- $CoFe_2O_4$ /Q
	HT- $CoFe_2O_4$ /Q
$NiFe_2O_4$	CP- $NiFe_2O_4$ /AO-Q
	SG- $NiFe_2O_4$ /Q
	HT- $NiFe_2O_4$ /Q

Tabla 3. Muestras  $Fe_3O_4@$ surfactante-quitosano.

Núcleo	Surfactante	Muestra
$Fe_3O_4$	Ácido oleico	CP- $Fe_3O_4$ /AO-Q
	Aceite de oliva 1°	CP- $Fe_3O_4$ /O10-Q
	Aceite de oliva 0.2°	CP- $Fe_3O_4$ /O2-Q
	Dodecilsulfato sódico	CP- $Fe_3O_4$ /SDS-Q

Tabla 4. Muestras  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @quitosano-GA.

Núcleo	Porcentaje empleado de GA (%)	Muestra
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	0	CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AO-Q- GA0
	0.5	CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AO-Q- GA0.5
	0.75	CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AO-Q- GA0.75
	1	CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AO-Q- GA1
	1.5	CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AO-Q- GA1.5
	2	CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AO-Q- GA2

Tabla 5. Muestras  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @quitosano preparadas con variación del tiempo del ensayo del recubrimiento.

Núcleo	t (h)	Muestra
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	3	CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AO-Q3
	6	CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AO-Q6
	12	CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AO-Q12
	18	CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AO-Q18

### 3.2.2. Recubrimientos con polietilenglicol (PEG).

Estos ensayos se realizaron partiendo de las muestras  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  que se sintetizaron por coprecipitación con adición de ácido oleico.

Se utilizaron 0.5 g de esas muestras que se depositaron en matraces tipo erlenmeyer junto con 100 mL de agua destilada y 0.5 mL de ácido oleico. Los matraces se situaron en un baño de ultrasonidos durante 20 minutos y después se les adicionó 0.14 g de polietilenglicol ( $P_m = 85.000-124.000$ ). Las suspensiones resultantes se vertieron en un

reactor de doble camisa para ser tratadas a 70°C con agitación mecánica constante y bajo corriente de Ar durante 3 h. Los polvos obtenidos se decantaron con ayuda de un imán, se lavaron 3 veces con etanol y se secaron a 50 °C durante 2 h. En la Tabla 6 se resume el conjunto de muestras sintetizadas.

Tabla 6. Muestras Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PEG.

Núcleo	Polímero	Muestra
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	PEG	CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AO-PEG
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	PEG	CP-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /AO-PEG
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	PEG	CP-NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /AO-PEG

### 3.2.3. Recubrimientos con alcohol polivinílico (PVA).

Los ensayos de recubrimiento se llevaron a cabo utilizando las muestras MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizadas por coprecipitación con ácido oleico.

50 mg de estas muestras en polvo se depositaron en matraces de fondo redondo a los que también se adicionó 30 mL de hexano y 0.5 mL adicionales de ácido oleico. Las mezclas se dispersaron en ultrasonidos durante 10 minutos hasta la obtención de suspensiones de color negro. En paralelo, en un matraz erlenmeyer que contenía agua caliente se disolvieron 150 mg de alcohol polivinílico. La disolución resultante se adicionó, haciendo uso de una pipeta pasteur, sobre las diferentes suspensiones. Las mezclas así obtenidas se mantuvieron durante 30 minutos en un baño de ultrasonidos y después se centrifugaron. Finalmente, las muestras se secaron a 50°C durante 24 h. En la Tabla 7 se resume el conjunto de muestras de polvo preparadas.

Tabla 7. Muestras  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PVA.

Núcleo	Polímero	Muestra
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	PVA	CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AO-PVA
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	PVA	CP- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /AO- PVA
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	PVA	CP- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ /AO- PVA

### 3.2.4. Recubrimientos con Poli(metacrilato de 2-hidroxietilo) (PHEMA).

Todos los ensayos de recubrimiento efectuados se realizaron partiendo de 0.1 g de las muestras  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ , sintetizadas por coprecipitación con ácido oleico que, depositadas en vasos de precipitados, se suspendieron en 25 mL de agua destilada durante 30 minutos. Pasado este tiempo, las suspensiones se vertieron en un reactor de vidrio de doble camisa provisto de agitación mecánica. En el reactor se añadieron además 0.12 mL del monómero metacrilato de hidroxietilo (HEMA) y 0.04 mL de dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA) que actúa como agente entrecruzante. También se adicionaron 0.00125 g de persulfato de potasio, reactivo que actúa como iniciador térmico en la reacción de polimerización. La temperatura de este sistema se incrementó a 70 °C con ayuda de un baño termostático y las reacciones se dejaron transcurrir durante 24 h. Los polvos sintetizados se separaron por decantación magnética y se lavaron con agua fría. La Tabla 8 resume el conjunto de muestras preparadas.

Tabla 8. Muestras  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PHEMA.

Núcleo	Polímero	Muestra
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	PHEMA	CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AO-PHEMA
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	PHEMA	CP- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /AO-PHEMA
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	PHEMA	CP- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ /AO-PHEMA

### **3.3. Ensayos de síntesis de nanocomposites $\text{MFe}_2\text{O}_4$ @sílice-APTES.**

#### **3.3.1. Recubrimientos con sílice amorfa.**

Los ensayos de recubrimiento se realizaron partiendo de 0.1 g de las muestras  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  sintetizadas por coprecipitación, sol-gel y síntesis hidrotermal.

Los 0.1 g se depositaron en matraces de fondo redondo a los que se adicionó una mezcla constituida por 150 mL de etanol y 50 mL de agua destilada, 10 mL de amoníaco al 32 % y 2 mL de tetraetilortosilicato (TEOS), este último agente resulta indispensable para la incorporación del recubrimiento de sílice. En todos los casos, las reacciones se mantuvieron a temperatura ambiente, bajo agitación, dejando que transcurrieran durante 3, 6 y 18 h. Finalmente, los polvos obtenidos se decantaron con la ayuda de un imán, se lavaron 3 veces con etanol y se secaron a 50 °C. En la Tabla 9 se indican las muestras preparadas, en la denominación dada a cada una de ellas, la letra S alude al recubrimiento de sílice.

Tabla 9. Muestras  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ @Sílice.

Núcleo	Método	Tiempo (h)	Muestra
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Coprecipitación	3	CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AO-S3
		6	CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AO-S6
		18	CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AO-S18
	Hidrotermal	3	HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /S3
		6	HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /S6
		18	HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /S18
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	Coprecipitación	3	CP- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /AO-S3
		6	CP- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /AO-S6
		18	CP- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /AO-S18
	Sol-gel	3	SG- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /S3
		6	SG- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /S6
		18	SG- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /S18
	Hidrotermal	3	HT- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /S3
		6	HT- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /S6
		18	HT- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /S18
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	Coprecipitación	3	CP- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ /AO-S3
		6	CP- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ /AO-S6
		18	CP- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ /AO-S18
	Sol-gel	3	SG- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ /S3
		6	SG- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ /S6
		18	SG- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ /S18
	Hidrotermal	3	HT- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ /S3
		6	HT- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ /S6
		18	HT- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ /S18

### 3.3.2. Recubrimientos de sílice funcionalizados con grupos amino.

Estos ensayos se llevaron a cabo partiendo de 0.1 g de los núcleos funcionalizados con sílice que, depositados en vasos, fueron suspendidos en 50 mL de isopropanol durante 10 minutos. Estas suspensiones se vertieron en matraces de fondo redondo acoplado a un refrigerante, a los que también se adicionaron 0.6 mL de aminopropiltietoxisilano (APTES). Todas las reacciones se mantuvieron a reflujo durante 6 h y después se dejaron enfriar. Las muestras en polvo se aislaron por decantación magnética y se lavaron con isopropanol. En la Tabla 10 se indican todas las muestras preparadas que se nombran además con una N, para hacer referencia a los grupos amino del APTES que se incorpora como un segundo recubrimiento.

Tabla 10. MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Sílice-APTES

Núcleo	Método	Tiempo (h)	Muestra
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Coprecipitación	3	CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AO-S3N
		6	CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AO-S6N
		18	CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AO-S18N
	Hidrotermal	3	HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /S3N
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Coprecipitación	3	CP-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /AO-S3N
	Sol-gel	3	SG-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /S3
	Hidrotermal	3	HT-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /S3N
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Coprecipitación	3	CP-NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /AO-S3N
	Sol-gel	3	SG-NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /S3
	Hidrotermal	3	HT-NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /S3N





**CAPÍTULO 4.**  
**TÉCNICAS**  
**EXPERIMENTALES**



## 4. TECNICAS INSTRUMENTALES

### 4. 1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (ATG).

La termogravimetría es una técnica de análisis que se usa para determinar la pérdida o ganancia de masa de una muestra en función de la temperatura [1]. En la investigación desarrollada, el análisis termogravimétrico se utilizó para cuantificar la cantidad de materia orgánica presente en las muestras  $MFe_2O_4$  que se recubren con surfactantes y en las recubiertas con diferentes corazas.

Como es conocido, cuando los compuestos orgánicos se calientan sufren un proceso de descomposición térmica para originar agua ( $H_2O$ ) y dióxido de carbono ( $CO_2$ ) y este proceso conduce a una reducción del peso de la muestra; por consiguiente, la diferencia entre la masa inicial y final de las muestras  $MFe_2O_4$  asociadas a diferentes surfactantes o de las recubiertas con diferentes corazas, va a proporcionar información acerca del porcentaje de materia orgánica presente en cada caso.

Con esta técnica también se hace posible la identificación de distintos grupos orgánicos, siempre que su temperatura de descomposición sea conocida.

Las medidas de análisis térmico gravimétrico se realizaron empleando el dispositivo TGA Q50 (TA Instruments) que se muestra en la Figura 1 y operando, desde temperatura ambiente hasta  $900^{\circ}C$ , en corriente de aire/argón (60/40) a una velocidad de calentamiento de  $10^{\circ}C/min$ .



Figura 1. Analizador termogravimétrico TGA Q50.

Las curvas obtenidas o termogramas muestran la variación de masa (generalmente en porcentaje) con la temperatura.

#### **4. 2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).**

La caracterización estructural de todas las muestras sintetizadas se realizó usando la técnica de difracción de rayos X de polvo. El estudio realizado se centró fundamentalmente en el análisis del grado de cristalinidad de las muestras obtenidas, en la determinación del tamaño medio del dominio cristalino y en la evaluación de la posible presencia de fases secundarias en los perfiles de difracción de rayos X.

La técnica de difracción de rayos X emplea un haz de rayos que incide sobre la muestra, permitiendo así la caracterización de su estructura interna [2]. El haz de rayos X es generado por bombardeo de un metal como el cobre con un haz de electrones de alta energía (del orden de 1KeV). Cuando el haz de alta energía incide sobre el metal, los electrones del haz sufren una desaceleración, pero si un electrón del haz tiene energía suficiente, será capaz de arrancar, como se muestra en la Figura 2, un electrón de la capa más interna del metal generando una vacante y, debido a la creación de ese hueco, los electrones de las capas superiores van a rellenarlo y emitir radiación al bajar de nivel. Se produce así una emisión de rayos X monocromáticos por parte de los átomos del metal, dando lugar a lo que se conoce como línea de emisión característica del metal. En función de la capa en la que se encuentre el electrón que baja de nivel, la energía liberada va a ser diferente. Para el cobre se encuentran dos saltos con valores de energía fijos: si la transición se da entre orbitales  $2p \rightarrow 1s$ , se origina radiación con una longitud de onda de  $1.5418 \text{ \AA}$ , conocida como línea  $K_{\alpha}$ . Si la transición ocurre entre orbitales  $3p \rightarrow 1s$ , se generará radiación correspondiente a la línea  $K_{\beta}$  ( $1.3922 \text{ \AA}$ ).

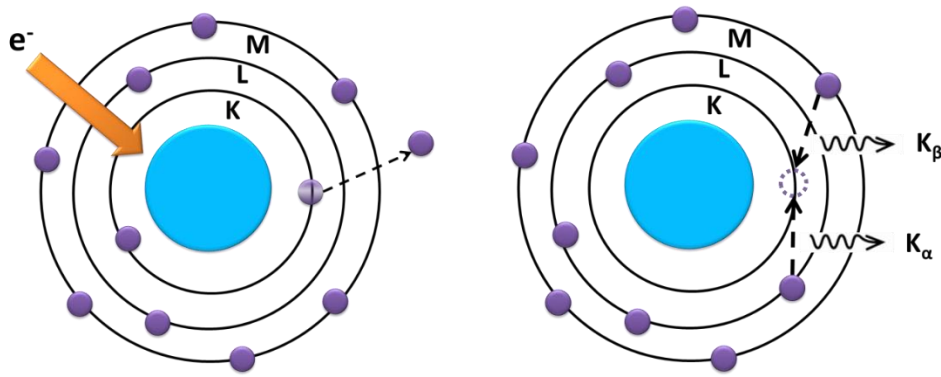


Figura 2. Proceso de generación de rayos X.

En 1912, Max von Laue descubre el fenómeno de la difracción basándose en tres hipótesis: la periodicidad de los cristales, el carácter ondulatorio de los rayos X y la coincidencia de rangos entre la longitud de onda de los rayos X y la distancia de repetición de los motivos en estructuras cristalinas. Posteriormente, William H. y William L. Bragg demuestran la utilidad del descubrimiento de Laue para la determinación de estructuras cristalinas cuando, al hacer incidir un haz de rayos X en un cristal de sulfuro de zinc (ZnS), observan un patrón de difracción ordenado [3].

El fenómeno de la difracción surge como consecuencia de que el valor de la longitud de onda del haz de rayos X es del mismo orden que el de la distancia interplanar de la sustancia cristalina con la que interacciona. Al producirse la interacción, se produce una dispersión coherente del haz de rayos X por parte del cristal, creándose ondas que se dispersan por las distintas direcciones del espacio. La mayoría de ellas se combinan anulándose por dar lugar a interferencias destructivas, pero sí estas ondas se encuentran en concordancia de fase, se produce una interferencia constructiva que origina un haz difractado efectivo.

Tomando en consideración dos planos de una red equidistantes entre sí a distancia  $d$ , como los mostrados en la Figura 3 [4], se producirá una interferencia constructiva cuando la diferencia de trayectos sea un número entero  $n$  de la longitud de onda  $\lambda$ , de modo que:

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad [1]$$

Esta ecuación es conocida como Ley de Bragg.

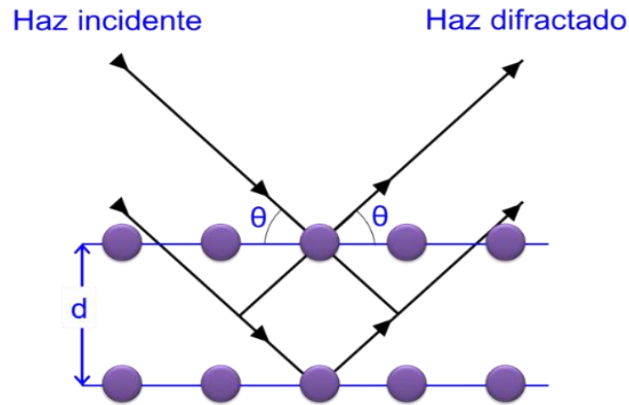


Figura 3. Imagen del fenómeno de difracción de rayos X ocurrido entre dos planos de una estructura cristalina.

Cabe señalar que para todos los valores del ángulo que generan una interferencia constructiva, se obtienen señales o máximos de difracción que, en su conjunto, constituyen lo que se conoce como patrón de difracción. Además, como cada estructura cristalina presenta un conjunto de máximos de difracción propios, la obtención del registro gráfico permite la identificación de una muestra desconocida por comparación con muestras patrón. También se posibilita la asignación de los respectivos índices de Miller,  $hkl$ , a cada reflexión y el grupo espacial al conjunto de los planos. En resumen, la difracción de rayos X permite la determinación de la simetría de la celda unidad y la simetría de las posiciones atómicas.

También a partir de los perfiles de difracción de rayos X y haciendo uso de la ecuación de Debye-Scherrer [5], es posible determinar el tamaño medio del dominio cristalino (dominios con *scattering* coherente).

$$D_{hkl} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad [2]$$

donde  $D_{hkl}$  representa el tamaño medio del dominio cristalino;  $k$  es el factor de forma que está relacionado con la morfología de las partículas (para las que son prácticamente esféricas, del tipo de las que se han obtenido en la presente investigación, toma el valor de 0.89);  $\beta$  es la anchura a mitad de altura (FWMH), medida en radianes, de los

máximos más intensos tomados en consideración;  $\lambda$  es la longitud de onda utilizada para producir el fenómeno de difracción (en la investigación que aquí se recoge, se ha utilizado la línea  $K_{\alpha}$  del Cu, de valor 1.5418 Å) y  $\theta$  es el ángulo de Bragg al que se produce la difracción.

### **Método Rietveld**

El refinamiento de los datos de difracción de rayos X de polvo de algunas de las muestras obtenidas se ha efectuado empleando el método Rietveld y utilizando el programa Fullprof. El método Rietveld [6, 7] permite interpretar de forma cuantitativa y con un alto grado de detalle los patrones de difracción registrados, lo que incluye: la identificación cualitativa, el análisis cuantitativo de fases, la medición precisa de parámetros reticulares, la evaluación de la textura, la caracterización de imperfecciones del tipo microdeformaciones y el refinamiento de posiciones de los átomos en las muestras analizadas.

En este método se trabaja partiendo de modelos de patrones de difracción de monocristal y observando si el patrón de difracción analizado muestra semejanzas cualitativas con el del modelo. Una vez realizada esta comprobación, se inicia un proceso de variaciones sistemáticas a fin de ajustar el perfil de difracción experimental al teórico. Se entiende que el refinamiento se da por finalizado, cuando el patrón de difracción calculado satisface determinados criterios de convergencia con el patrón experimental.

Para la medida de las muestras se utilizó un difractómetro PANalytical X'Pert Powder (se muestran algunas imágenes en la Figura 4) que opera a una intensidad de 40 mA. El tubo de rayos X consta de un cátodo constituido por un filamento de wolframio. Los electrones generados son acelerados a través de un potencial de 45 kV que, al incidir sobre un ánodo de cobre, originan la producción de rayos X. Para su medida, las muestras en polvo se depositaron sobre un portamuestras de aluminio.



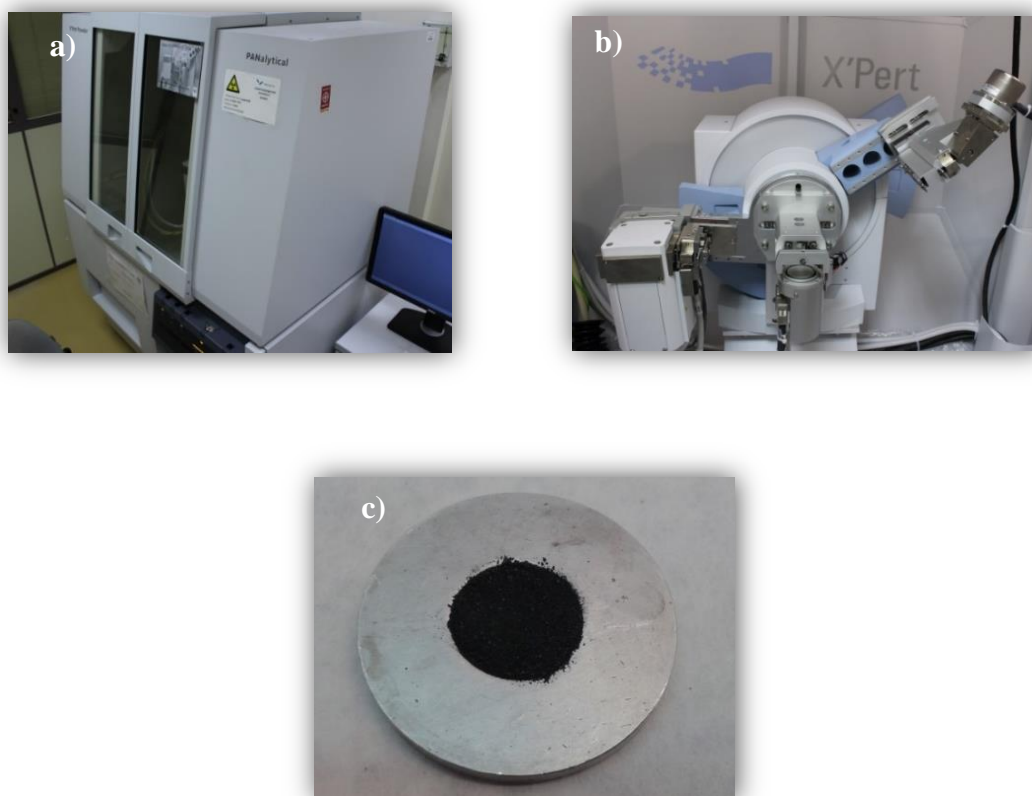


Figura 4. Imagen del difractómetro X-Pert Analytical Powder (a). Detalle de la cámara del difractómetro (b). Portamuestras de aluminio para muestras en polvo (c).

Los datos de DRX de polvo se registraron en el rango de  $2\theta$  ( $^{\circ}$ ) comprendido entre  $10^{\circ}$ - $70^{\circ}$  empleando un tamaño de paso  $0.04^{\circ}$  y un tiempo de conteo de 1 s. Para el ajuste por el método Rietveld las condiciones de medida se modificaron para obtener una información mucho más precisa. En este caso, el rango utilizado se amplió de  $10$ - $120^{\circ}$ , empleando un tamaño de paso  $0.02^{\circ}$  y un tiempo de conteo de 7.9 s.

#### 4. 3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR).

La técnica de espectroscopia infrarroja se ha empleado para la identificación de los enlaces presentes en las muestras preparadas, tanto los relativos a los núcleos magnéticos como a sus recubrimientos.

La técnica considera los movimientos de vibración de los enlaces existentes en un material, ya sea de tipo orgánico u inorgánico, ocurridos cuando ese material absorbe energía dentro del rango del espectro infrarrojo. Este rango se divide en tres regiones: infrarrojo cercano, medio y lejano, nombrados de ese modo por su relación con el espectro visible. El infrarrojo lejano ( $\sim 400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ ) se encuentra adyacente a la región de microondas y posee una menor energía. El infrarrojo medio se extiende entre  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  y el infrarrojo cercano entre  $14000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ .

La absorción de energía en el rango del espectro infrarrojo va a provocar saltos entre niveles de energía discretos llamados modos normales vibracionales [8]; de manera que para que un modo vibracional sea activo en el infrarrojo, habrá de estar asociado con cambios en el dipolo permanente de los enlaces de la especie a analizar. Al igual que sucede en otras técnicas espectroscópicas, la absorción se va a producir cuando la energía de la radiación coincida con la diferencia de energía entre niveles vibracionales. Estas diferencias energéticas pueden estar relacionadas, al menos en una primera aproximación, con la fuerza del enlace y con la masa de los átomos implicados en tal enlace [9].

La vibración de un enlace se puede describir considerando a este enlace como un muelle. Si esto es así, se puede aplicar la Ley de Hooke, de modo que la frecuencia del movimiento va a ser proporcional a una constante elástica que puede asociarse con la constante de fuerza  $k$ . Las bandas asociadas a enlaces más fuertes (dobles o triples) se harán visibles a valores más altos de la frecuencia. De la misma manera, esta frecuencia será menor a medida que se incrementa la masa de los átomos que conforman el enlace. Para simplificar los cálculos, se utiliza lo que se denomina la masa reducida que tiene en cuenta el conjunto de átomos enlazados. La relación entre estas magnitudes viene descrita por la ecuación:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad [3]$$

A partir de la ecuación [3] puede inferirse la dependencia de la frecuencia de las vibraciones con el tipo de enlace, de modo que cuando en el rango del espectro infrarrojo se produce absorción de energía, los enlaces van a oscilar en función del

modo vibracional que haya sido activado. A modo de ejemplo se puede citar que en un grupo  $\text{CH}_2$ , presente comúnmente en muchos compuestos orgánicos, los átomos enlazados, pueden vibrar de seis formas distintas (Figura 5), en forma de: estiramientos simétricos y asimétricos, flexiones simétricas y asimétricas en el plano (scissoring y rocking, respectivamente) y flexiones simétricas y asimétricas fuera del plano (wagging y twisting).

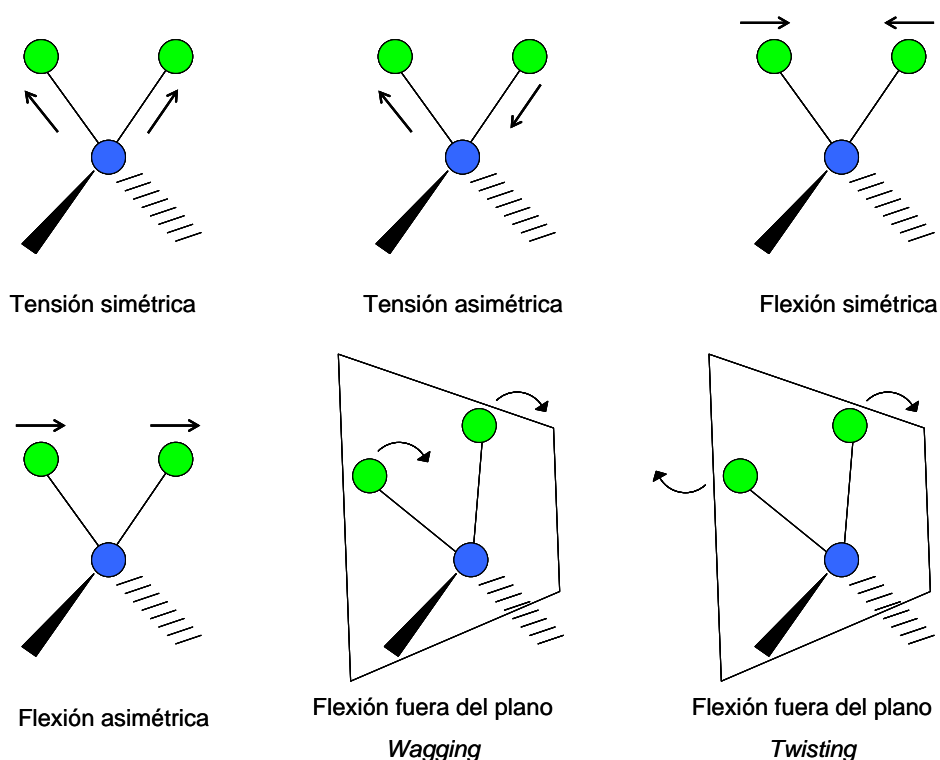


Figura 5. Modos vibracionales observables en espectroscopia infrarroja.

Las medidas de espectroscopia infrarroja se llevaron a cabo en el espectrofotómetro IR-Prestige-21 Fourier Transform mostrado en la Figura 6, que opera en un rango de frecuencias comprendido entre  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ .

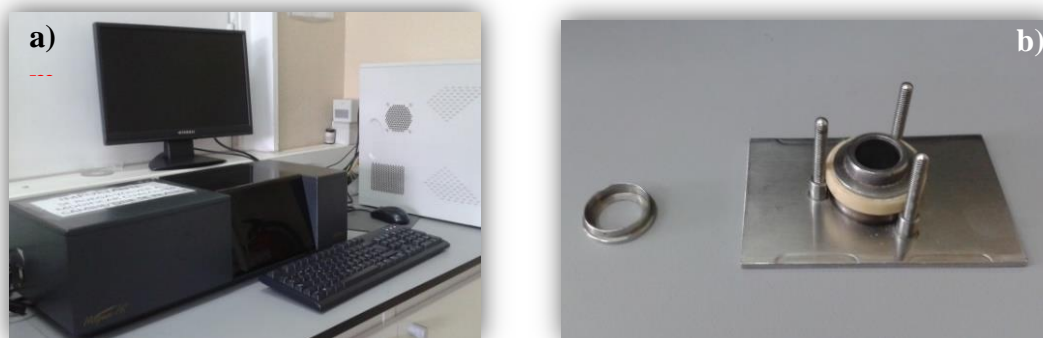


Figura 6. Espectrófotómetro IR-Prestige-21 Fourier Transform (a) y portamuestras de medida (b).

Para llevar a cabo las medidas, una pequeña porción de la muestra se mezcló con bromuro potásico KBr, compuesto que no presenta señal en la zona de estudio, y el conjunto se homogeneizó con la ayuda de un mortero de ágata. Posteriormente, la mezcla se introdujo en un troquel para ser prensada hasta obtener una pastilla. Esta pastilla es la que finalmente se introduce en el portamuestras para su medida.

A partir de la medida se obtiene como registro gráfico un interferograma que es un registro gráfico que muestra la variación de la intensidad de absorción con el tiempo. Sin embargo, de cara a la posterior interpretación de los resultados, tiene mayor interés la representación de la intensidad de absorción en función de la frecuencia, gráfico que se obtiene al aplicar a los datos una operación matemática conocida como la transformada de Fourier.

#### **4. 4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM).**

La microscopía electrónica constituye una de las herramientas más potentes para estudiar la microestructura y morfología del polvo de las muestras sintetizadas. La técnica permite analizar pequeñas áreas (inferiores a 10 nm), pudiéndose obtener diagramas de difracción, imágenes de textura, e incluso, realizar microanálisis en la región de interés. El empleo de esta técnica ha permitido el análisis de la morfología del polvo magnético sintetizado y la evaluación de los posibles recubrimientos.

La Figura 7 muestra de manera esquemática los componentes de un microscopio electrónico de transmisión. Un cañón produce un haz de electrones primarios que, por aplicación de una diferencia de potencial comprendida entre 80 y 600 kV, son acelerados con una intensidad comprendida entre  $10^{-9}$  y  $10^{-6}$  Å [10]. Estos electrones son confinados en un sistema de lentes condensadoras hasta formar haces de anchuras comprendidas entre 1 y 10 nm. Las lentes objetivo focalizan el haz hacia una rejilla, generalmente conformada por cobre o níquel, donde se encuentra depositada la muestra. Al alcanzar la muestra, algunos electrones impactan y “rebotan”, mientras que una parte de los mismos la atraviesa. De este modo se generan una serie de haces transmitidos y dispersados que, a través de un sistema de apertura de lente objetivo, son seleccionados y posteriormente amplificados por las lentes proyectoras. Se consiguen así magnificaciones comprendidas entre 2500 y 100000 aumentos. Originalmente las imágenes se registraban en películas fotográficas. Actualmente, los microscopios llevan acoplados un sistema informático que permite que las imágenes se registren en formato digital.

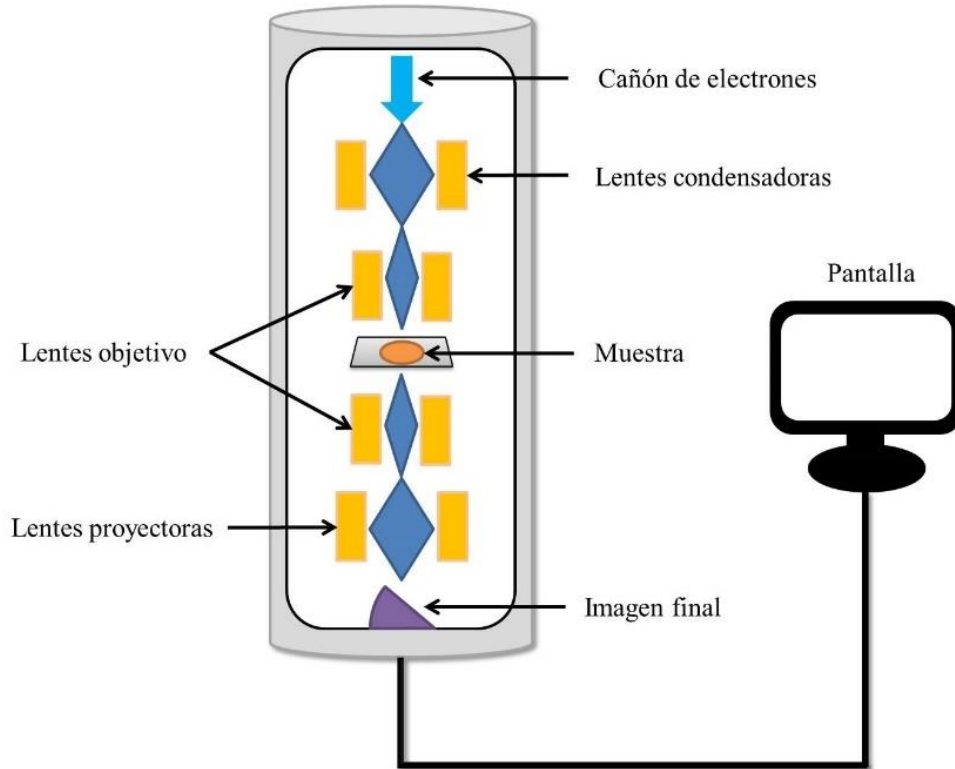


Figura 7. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión.

La resolución de imágenes perceptibles con el microscopio, entendida como mínima distancia observable en un microscopio y denotada por  $\delta$ , según el criterio de Rayleigh viene dada por:

$$\delta = \frac{0.61 \cdot \lambda}{\mu \cdot \sin \beta} \quad [4]$$

donde:  $\lambda$ : longitud de onda de la luz

$\mu$ : índice de refracción del medio

$\beta$ : semi-ángulo de las lentes

El producto  $\mu \cdot \sin \beta$  es lo que se conoce como apertura numérica y su valor puede aproximarse a la unidad, lo que indica que la resolución será aproximadamente la mitad de la longitud de onda. De modo que para una longitud de onda  $\lambda$  de 550 nm (luz verde), la distancia mínima con la que se podría resolver una imagen sería de 300 nm, careciendo así la técnica de utilidad para el estudio de partículas de tamaño inferior a ese valor.

Para realizar las medidas se utilizaron dos microscopios electrónicos de transmisión: JEOL 2100F (Figura 8a) que proporciona una resolución de 0.19 nm y JEOL 2100HT cuya resolución es de 0.25 nm. Ambos equipos operan a 200 kV. Para la medida de las muestras se preparó una suspensión de las mismas en etanol o en 1-butanol, depositando a continuación una gota de esa suspensión sobre una rejilla de cobre o níquel (Figuras 8b y c) que se encuentran recubiertas con una película de carbono.

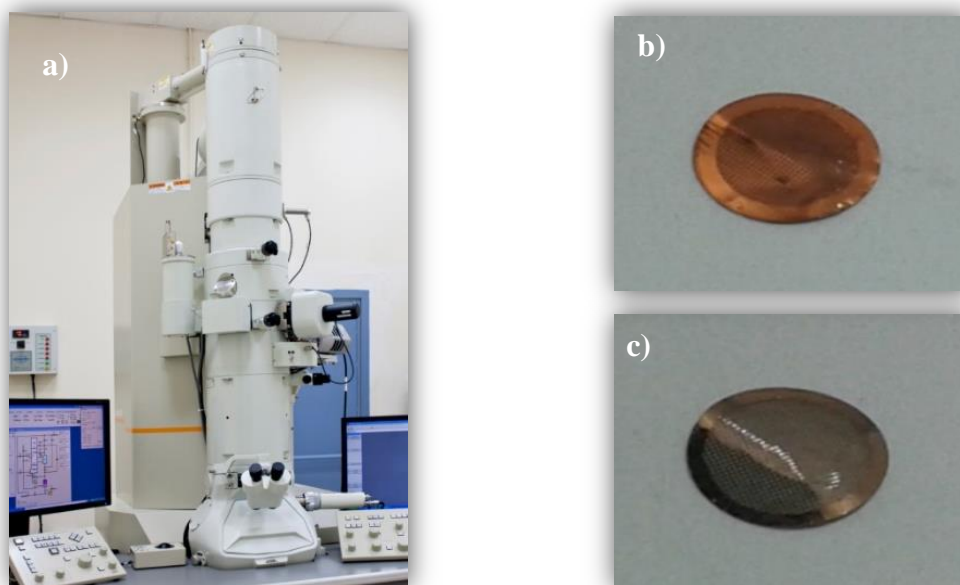


Figura 8. Microscopio de transmisión JEOL JEM 2100 (a).  
Rejillas portamuestras de cobre (b) y de níquel (c).

#### **4.4.1. Microanálisis por espectroscopia de dispersión de energías de rayos X (XEDS).**

El microscopio electrónico de transmisión también se empleó para llevar a cabo los correspondientes análisis XEDS, a fin de determinar los porcentajes atómicos de los elementos presentes en las muestras.

La técnica de microanálisis se basa en la interacción de un haz de electrones sobre los átomos de la muestra a investigar. Dicha interacción puede producir el desprendimiento de uno de los electrones de las capas más internas de los núcleos atómicos. Si esto sucede, cuando esa vacante se rellena con un electrón de una de las capas superiores, se libera energía en forma de rayos X. La longitud de onda de estas emisiones es característica de cada átomo, por lo que un registro espectroscópico de la radiación emitida por la muestra permite, no sólo la identificación de los átomos presentes, sino también su cuantificación [11].

Para el análisis por XEDS se necesita la elección previa de una línea (línea de barrido) o de una zona (mapeo) de interés. El espectro presenta la intensidad de la radiación para cada valor de energía. El análisis posibilita una resolución espacial muy alta, al obtener

la información de un volumen de muestra muy pequeño (del orden de unos pocos nanómetros). Por este motivo, también se llama microanálisis de rayos X.

#### **4. 5. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.**

La espectroscopia Mössbauer se empleó para determinar los diferentes entornos de coordinación del hierro en las muestras del óxido  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  que se sintetizan por coprecipitación.

Los diferentes entornos químicos y electrónicos de los átomos de hierro en la estructura de las ferritas hacen, de la espectroscopia Mössbauer, una herramienta útil para su caracterización, al permitir la diferenciación entre los entornos del hierro en la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y la maghemita ( $\gamma \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), fases que usualmente coexisten en el óxido  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

La espectroscopia Mössbauer es una técnica espectroscópica basada en la emisión y la absorción resonante de rayos gamma en sólidos. Esta emisión y absorción resonante fue observada por primera vez por Rudolf Mössbauer en 1957 y, en su honor, es llamada como efecto Mössbauer [12]. Debido a la alta energía y a los extremadamente estrechos anchos de línea de los rayos gamma, es una de las técnicas más sensibles en términos de resolución de energía.

En general, los rayos gamma son producto de transiciones nucleares ocurridas entre un estado inestable de alta energía, a un estado de menor energía. La energía del rayo gamma emitido es equivalente a la energía de la transición nuclear menos la cantidad de energía que se pierde en el retroceso (o desplazamiento) del átomo que la emite. Si esa energía de retroceso que se pierde es pequeña comparada con el ancho de la energía de la transición nuclear, entonces la energía del rayo gamma todavía se corresponde con la energía de la transición nuclear y el rayo gamma puede ser absorbido por un segundo átomo del mismo tipo que el primero. Esta emisión y posterior absorción es llamada resonancia. La energía de retroceso adicional también es utilizada durante la absorción, de tal forma que para que la resonancia pueda producirse, la energía de retroceso debe ser menor que la mitad de la energía correspondiente a la transición nuclear.



La cantidad de energía en el cuerpo que experimenta el retroceso se puede calcular aplicando la conservación del momento del cuerpo que retrocede ( $P_R$ ) y momento del rayo gamma ( $P_\gamma$ ).

$$E_R = E_\gamma^2 / 2Mc^2 \quad [5]$$

donde  $E_R$  es la energía que se disipa como retroceso,  $E_\gamma$  es la energía del rayo gamma,  $M$  es la masa del cuerpo que emite o absorbe, y  $c$  es la velocidad de la luz.

En el caso de un gas, los cuerpos que emiten y absorben son átomos cuya masa es pequeña y, en consecuencia, va a generarse una gran energía de retroceso que imposibilita que se produzca la resonancia. En un sólido, los núcleos forman parte de una red y, por tanto, su retroceso sucede de manera diferente a la de un gas. La red en su conjunto experimenta un retroceso, pero la energía de retroceso es ínfima porque la  $M$  de la ecuación [5] se corresponde con el valor de la masa de toda la red. Sin embargo, la energía liberada en un decaimiento puede ser debida a vibraciones de la red de átomos que forman el sólido y la energía de estas vibraciones está conformada por paquetes cuantizados de energía llamados fonones. El efecto Mössbauer ocurre porque existe una probabilidad finita de que ocurra un decaimiento que no involucre fonones; es decir, que toda la red cristalina actúe como un cuerpo en retroceso, siendo ínfima la energía de retroceso. En este caso, los rayos gammas emitidos poseen la energía apropiada y, por tanto, se puede producir la resonancia.

Cuando una muestra sólida se estudia por la espectroscopia Mössbauer, la muestra es expuesta a un rayo de radiación gamma y un detector mide la intensidad de la radiación del rayo transmitido a través de la muestra. Cabe señalar que los átomos presentes en la fuente que emite los rayos gamma deben ser del mismo isótopo que los átomos presentes en la muestra que los absorbe. Y, de hecho, una limitación importante que presenta la espectroscopia Mössbauer es la encontrar una fuente conveniente de rayo gamma. Usualmente, esto se suple empleando un padre radiactivo que decae al isótopo deseado. Así en la fuente para el estudio de  $^{57}\text{Fe}$ , consiste en  $^{57}\text{Co}$  que experimenta un decaimiento beta a un estado excitado  $^{57}\text{Fe}$  y posteriormente decae al estado de tierra emitiendo el rayo gamma deseado. Idealmente el padre habrá de tener una vida media suficientemente larga para ser útil, pero también una tasa de decaimiento que sea suficiente para suministrar la intensidad necesaria de radiación. Del

mismo modo, la energía del rayo gamma debe ser relativamente baja, de lo contrario el sistema tendrá una baja fracción libre de retroceso resultando una pobre relación de señal/ruido y requiriendo tiempos largos de colección.

Una vez que los rayos gamma son emitidos por la fuente, de acuerdo con el efecto Mössbauer, una fracción significativa de los mismos no perderá energía para retroceder y, por tanto, esa fracción tendrá prácticamente la energía requerida para ser absorbida por los átomos del blanco (las únicas diferencias van a ser atribuibles al ambiente químico del blanco) que es lo que se desea observar. Cabe indicar que la energía del rayo gamma de la fuente también es variada con el efecto Doppler, acelerándolo a través de un rango de velocidades con un motor lineal. Un rango típico de velocidades para el  $^{57}\text{Fe}$  puede ser  $\pm 11 \text{ mm/s}$  ( $1 \text{ mm/s} = 48.075 \text{ neV}$ ). En el registro gráfico de los espectros resultantes, la intensidad del rayo gamma es trazada como una función de la velocidad de la fuente. En las velocidades correspondientes a los niveles de energía resonante de la muestra, algunos de los rayos gamma son absorbidos, lo que da como resultado una caída en la intensidad medida y una correspondiente inmersión en el espectro. El número, las posiciones, y las intensidades de las inmersiones (también llamadas picos) proporcionan la información sobre el ambiente químico de los núcleos absorbentes y pueden ser usados para caracterizar la muestra.

Por su extremada resolución, la espectroscopia Mössbauer puede detectar incluso cambios sutiles en el entorno nuclear de los átomos. Típicamente, hay tres tipos de interacciones nucleares que son observadas: desplazamiento isomérico, desdoblamiento cuadrupolar, y desdoblamiento magnético [13].

- Desplazamiento isomérico: suma del desplazamiento químico y del desplazamiento térmico que refleja el enlace químico de los átomos y está relacionado con la densidad electrónica en el núcleo. Depende del entorno químico del átomo considerado y de su estado de oxidación. El desplazamiento es observado en los espectros como desplazamiento (tanto a la izquierda como a la derecha) de todos los picos correspondientes a un entorno atómico particular. Dado que este cambio no se puede medir directamente, se utiliza como referencia un absorbente conocido. Por ejemplo, en los espectros Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ , suele usarse como patrón la señal del  $\alpha$ -hierro a temperatura ambiente.

- Desdoblamiento cuadrupolar: refleja la interacción entre el cuadrupolo nuclear (originado en los núcleos con un número cuántico azimutal  $l$  (momento angular) de valor superior a  $1/2$ , que presentan una distribución de carga no esférica) y el gradiente del campo eléctrico circundante. Como consecuencia de esta interacción los niveles energéticos nucleares se ven desdoblados. El desdoblamiento cuadrupolar se mide como la separación entre estos picos y refleja el carácter del campo eléctrico en el núcleo. En el caso de isótopos con  $l = 3/2$ , como el  $^{57}\text{Fe}$ , el nivel excitado se desdobla en dos niveles, con  $m_l = 1/2$  y  $m_l = 3/2$ , dando lugar a un conjunto de dos líneas o doblete.
- Desdoblamiento magnético o Zeeman: resultado de la interacción entre el núcleo y cualquier campo magnético circundante. Esta interacción va a provocar un aumento de la degeneración de los niveles nucleares para los núcleos con  $l$  mayor que 0, que se desdoblan en  $2l+1$  estados. En el caso del  $^{57}\text{Fe}$ , el nivel fundamental con  $l=1/2$ , pasa a desdoblar en 2. De manera equivalente, el nivel excitado con  $l=3/2$ , pasa a desdoblar en 4. Teniendo en cuenta que la regla de selección permite tránsitos donde la variación de  $m_l$  es de 0 o  $\pm 1$ , se obtienen seis líneas (Figura 9).

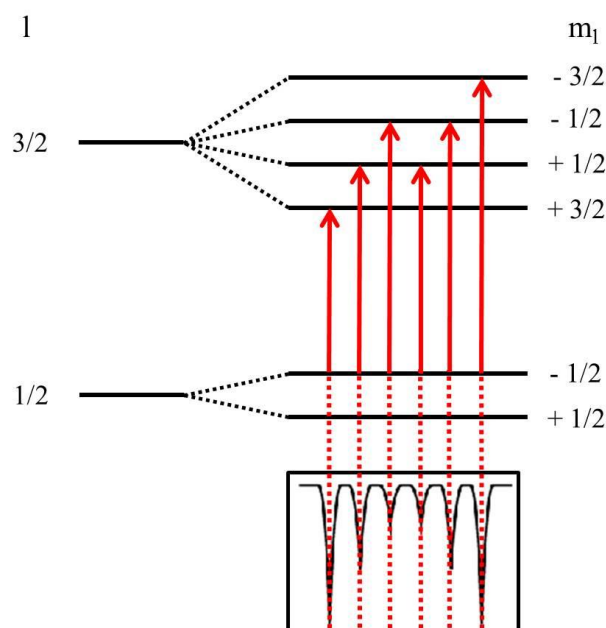


Figura 9. Esquema ilustrativo del desdoblamiento Zeeman para  $^{57}\text{Fe}$ .

En todos aquellos casos en los que tiene lugar tanto la interacción cuadrupolar como la interacción magnética, el espectro todavía va a estar constituido por seis picos, aunque las posiciones de los picos se desplazarán dependiendo de la energía relativa de cada tipo de interacción. Los tres parámetros de Mössbauer descritos con frecuencia pueden ser usados para identificar un compuesto particular.

Para llevar a cabo las medidas correspondientes se ha utilizado un espectrómetro convencional de aceleración constante que se muestra en la Figura 10, equipado con una fuente de  $^{57}\text{Co}$  (Rh). Los absorbentes se prepararon empleando una cantidad de hierro en la muestra equivalente a un espesor efectivo de  $5\text{-}10\text{ mg/cm}^2$ . Todos los espectros se ajustaron mediante el programa NORMOS, desarrollado a partir del trabajo de Brand [14], utilizando distribuciones simples de campos hiperfinos y sin suponer una forma determinada para tales distribuciones. Los desplazamientos químicos se encuentran referidos al espectro del  $\alpha\text{-Fe}$  a temperatura ambiente.

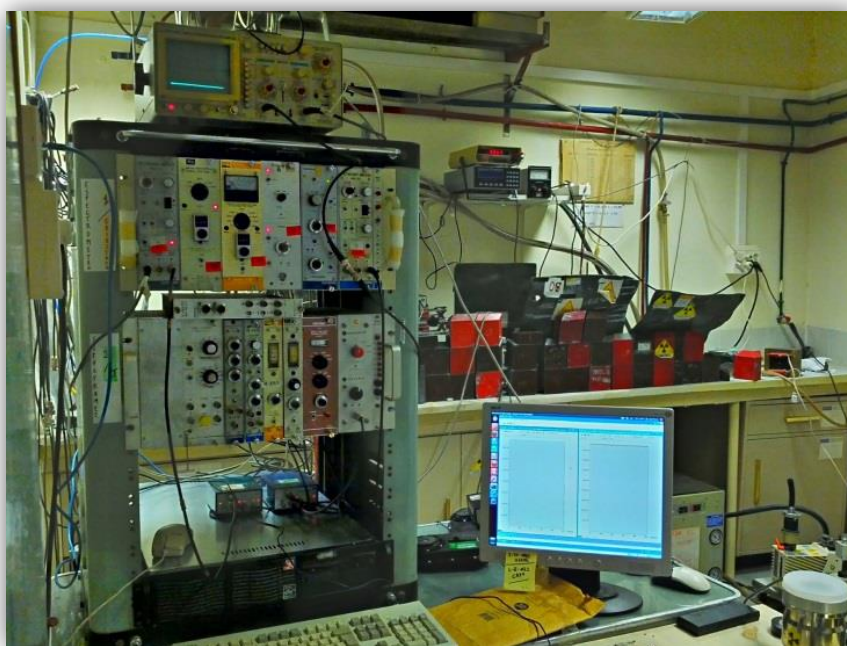


Figura 10. Espectrómetro Mössbauer.

## **4. 6. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO MAGNÉTICO.**

### **4. 6. 1. MEDIDAS DE ENFRIAMIENTO A CAMPO CERO Y CON CAMPO APLICADO (ZFC/FC).**

Para evaluar el carácter superparamagnético de las muestras  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  sintetizadas y determinar las temperaturas de bloqueo ( $T_B$ ) e irreversibilidad ( $T_{\text{irr}}$ ), se realizaron medidas de magnetización de enfriamiento sin campo magnético, Zero Field Cooling (ZFC) y enfriamiento con campo magnético aplicado (FC).

Para la obtención de las medidas ZFC, las muestras se enfriaron en ausencia de un campo magnético hasta la mínima temperatura posible y, a continuación, se calentaron aplicando un pequeño campo mientras que la magnetización neta de las muestras se registraba en función de la temperatura [15]. En el experimento de FC, las muestras se enfriaron en presencia de un campo al tiempo que se registraba la variación de la magnetización de las muestras con la temperatura.

Cabe indicar que en el inicio de un experimento ZFC el momento magnético de cada átomo se va a encontrar congelado al azar en el eje de fácil magnetización de una partícula. Debido a que las partículas no se encuentran alineadas en ninguna dirección preferencial, una vez aplicado el campo la magnetización neta es pequeña. A medida que se incrementa la temperatura, se observa un aumento de la magnetización neta porque la energía térmica libera los espines y permite que giren su alineación desde el eje de fácil magnetización de las partículas. Finalmente, esto les permite alinearse con el campo aplicado. En el máximo de esta curva todas las partículas han podido girar libremente, por lo que se encuentran desbloqueadas. La temperatura de tal máximo se corresponde con el valor de la denominada temperatura de bloqueo ( $T_B$ ). Contrariamente, en el experimento de FC, como las muestras se enfrían en presencia de un campo, su magnetización será elevada incluso a bajas temperaturas. Según va aumentando la temperatura, ambas curvas tienden a converger. La temperatura a la que esto ocurre se le conoce como temperatura de irreversibilidad ( $T_{\text{irr}}$ ). Cabe indicar que la diferencia entre las temperaturas de bloqueo y la de irreversibilidad va a proporcionar una aproximación de la anchura de la distribución de tamaño de las partículas que conforman un material [16].

Con el objeto de realizar estos estudios, las medidas se realizaron en un magnetómetro tipo SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) Quantum Design XL (Figura 11), operando en un margen de temperaturas comprendido entre 4 y 300 K y empleando campos variables en función de la muestra a analizar. Para la medida, las muestras en polvo se depositaron en cápsulas dentro de la cámara central del dispositivo, que se encuentra aislada por el baño de helio y que permite el control de la temperatura de la muestra.



Figura 11. Imagen del magnetómetro SQUID Quantum Design XL.

#### **4.6.2. MEDIDAS DE COERCITIVIDAD**

Se realizaron medidas de magnetización ( $M$ ) en función del campo ( $H$ ) para determinar el carácter superparamagnético/ferrimagnético de todas las muestras sintetizadas.

Las muestras fueron sometidas a un campo magnético creciente, de manera que los dominios inherentes a las mismas se fueran ordenando de forma progresiva en la dirección del campo aplicado. Una vez alcanzado el máximo de magnetización correspondiente a cada una de las muestras analizadas, se fue reduciendo el campo de

forma gradual hasta llegar a  $H = 0$ . A continuación, se aplicó el mismo gradiente de campo, pero en la dirección opuesta.

Todas las medidas se realizaron en el espectrómetro de coercitividad mostrado en la Figura 12a, que fue puesto en funcionamiento en la Universidad de Kazan (Coercivity Spectrometer J-meter [17]). El elemento principal de este dispositivo es un magnetómetro de pulso, que funciona por la inducción producida en las bobinas por un campo magnético que se mueve a mayor velocidad. Las medidas se llevaron a cabo empleando un campo máximo  $H$  de 0.5 T (5000 Oe). Para la toma de datos, las muestras en polvo se depositaron en cápsulas de gelatina (Figura 12b) que se rellenaron con algodón para aglomerar el polvo y evitar su movimiento. Cabe señalar que la contribución diamagnética introducida por el algodón y la cápsula resultan despreciables.

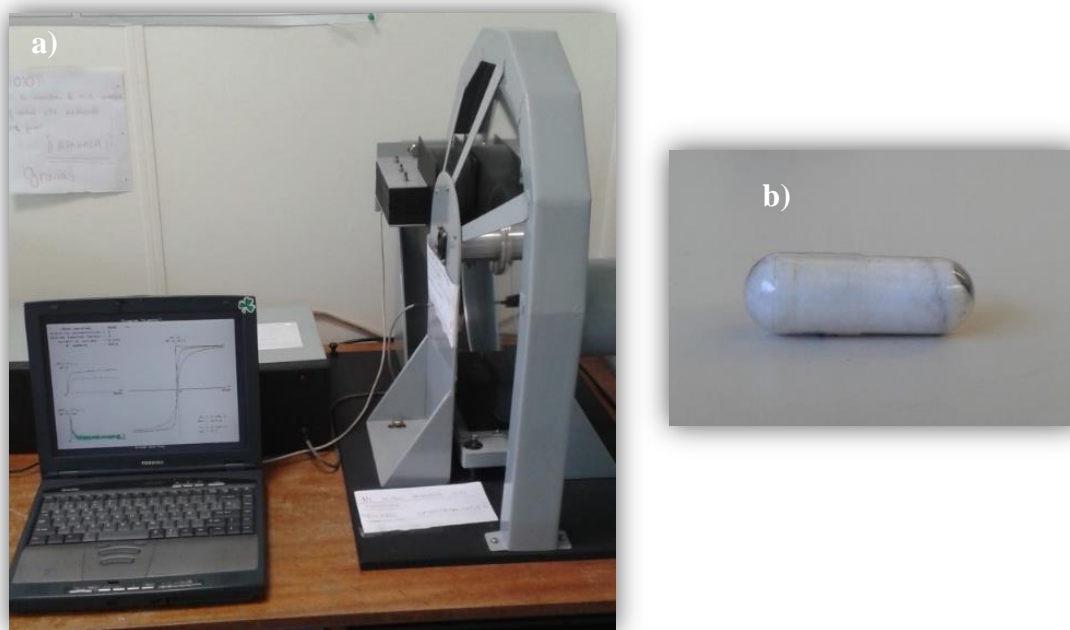


Figura 12. Coercivity Spectrometer J-meter (a). Cápsula de gelatina para medida (b).

#### **4. 7. DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ (DLS).**

La técnica de dispersión dinámica de luz se utilizó para el estudio de la variación de los radios hidrodinámicos de las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  que se recubren con diferentes espesores de quitosano y para el análisis de su estabilidad en suspensión.

La dispersión dinámica de luz (DDL o DLS, por sus siglas en inglés de "Dynamic light Scattering") es una técnica físico-química empleada para la determinación de la distribución de tamaños de partículas en suspensión o macromoléculas en disolución del tipo proteínas o polímeros [18, 19].

En 1964, Robert Pecora [20] observó la relación que liga las fluctuaciones temporales de la intensidad de luz dispersada por las partículas y el movimiento de las mismas, con su coeficiente de difusión traslacional. Las partículas no se encuentran estáticas, sino que se rigen por un movimiento Browniano constante. El campo eléctrico dispersado, que depende de la posición, cambia constantemente provocando la fluctuación de la intensidad de luz en el tiempo. Dichas fluctuaciones son inversamente proporcionales al coeficiente de difusión traslacional, de forma que las partículas más pequeñas se mueven con una mayor frecuencia. La información dinámica de interés en esta medición está basada en las fluctuaciones que se pueden describir a partir de las funciones de autocorrelación (ACF) dependientes del tiempo. De modo que, además del coeficiente de difusión, se obtiene una distribución de radios hidrodinámicos (volumen esférico que cualquier partícula, no necesariamente esférica, ocupa en su desplazamiento acompañado de su libre rotación).

Para las medidas de dispersión dinámica se empleó un Zetasizer Nano Malvern, dispositivo mostrado en la Figura 13a. Con carácter previo, se prepararon suspensiones en agua destilada de las muestras de interés a una concentración de 0.01 g/L. Para su medida, las suspensiones fueron transvasadas a cubetas de plástico transparente de 1 mL.



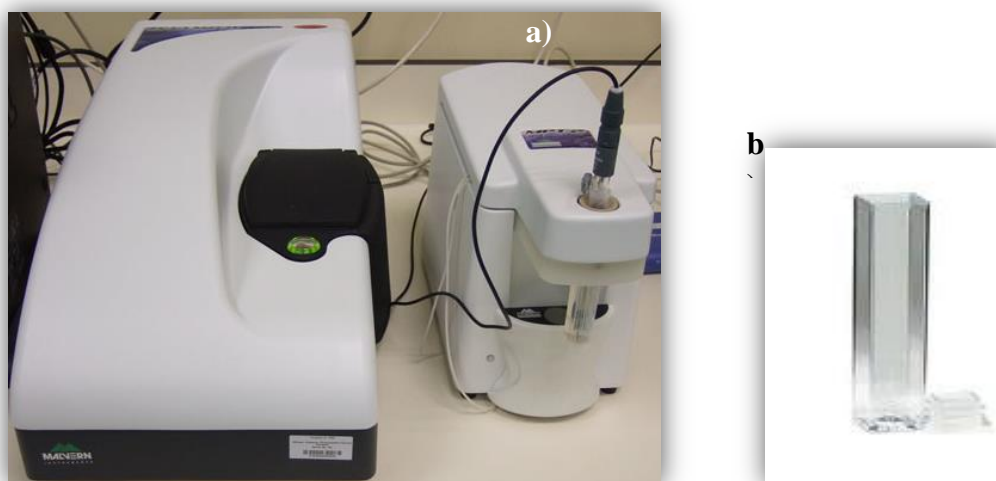


Figura 13. Zetasizer Nano (a) y cubeta de medida (b).

#### 4. 8. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-Vis)

La espectroscopia UV-Vis se utilizó para determinar la capacidad de adsorción de metales pesados que muestran algunos de los nanocomposites magnéticos preparados.

Es una técnica que evalúa la absorción de luz por parte de materiales que generalmente se encuentran en disolución. Utiliza radiación electromagnética correspondiente al rango del visible (350-700 nm), del ultravioleta (200-350 nm) y del infrarrojo cercano (700-1000 nm) [21].

En una muestra de un material los electrones ocupan, generalmente, el nivel de energía más bajo posible, conocido como nivel fundamental; de forma que un electrón puede saltar de manera espontánea a un nivel de energía superior. En general este proceso es poco probable, ya que tan solo 1 de cada  $10^6$  moléculas se encuentra en este estado conocido como excitado, ya que el cambio de nivel requiere la absorción de energía. Sin embargo, como todos esos valores de energía son comparables a los de un fotón de luz, sí la longitud de onda del fotón coincide con la diferencia existente entre nivel fundamental y el excitado, al absorber el fotón, el electrón se promociona. Pero sí la muestra se irradia con luz de un amplio rango de longitudes de onda, el material sólo absorberá a valores concretos dando lugar a lo que se conoce como línea de absorción.

En el caso de disoluciones, esta línea no se observa como una línea estrecha, sino que se visualiza como una banda. Y este hecho se explica por la vibración y rotación de los átomos constitutivos, que implican una variación de la energía del tránsito.

La espectroscopia UV-Vis aprovecha los fenómenos descritos para proceder a la determinación de especies, ya que no todos los materiales absorben a las mismas longitudes de onda. Así, si se realiza un barrido de longitudes de onda y se visualizan las zonas en las que se producen los máximos de absorbancia, como esos máximos están directamente relacionados con la estructura y con la composición del material que es objeto de evaluación, se define a la absorbancia como la pérdida de intensidad de la radiación incidente:

$$A = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) \quad [6]$$

donde A es la absorbancia,  $I_0$  es la intensidad emitida por la fuente e I la intensidad recibida por el detector.

La especie puede ser así detectada, pero como además puede interesar su cuantificación y esto puede hacerse considerando la relación que liga la absorbancia de una disolución con su concentración, conocida como Ley de Beer-Lambert [22]:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad [7]$$

donde  $\varepsilon$  es el coeficiente de absorción molar específico de cada especie, l es la distancia que recorre la luz dentro de la disolución o paso óptico y C la concentración de la especie.

Para llevar a cabo las medidas se utilizó un espectrofotómetro Jasco V-530 (Figura 14 a) que opera en el rango 340-800 nm. Se empleó agua destilada como referencia y como portamuestras cubetas de cristal *Hellma* (Figura 14 b).

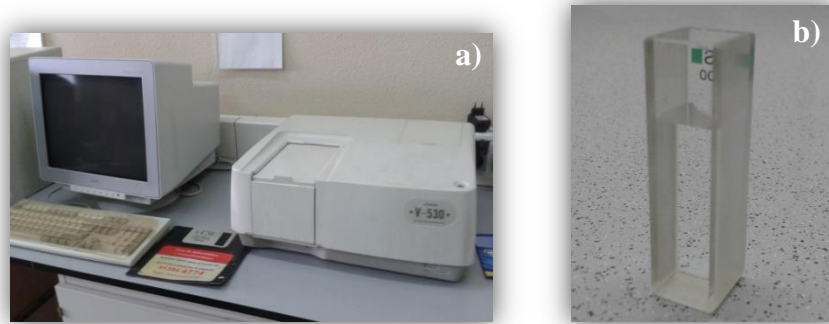


Figura 14. Espectrofotómetro UV-Vis (a) y cubeta empleada en las medidas (b).

#### 4.9. Referencias

- [1] S. Gómez Ruiz, M. I. Sierra Alonso, D. Pérez Quintanilla, *Analisis Instrumental, Volumen 1*, Netbiblo, 2009.
- [2] C. Kittel, *Introducción a la física del estado sólido*, Ed. Reverté, 1995.
- [3] J. Jenkin, *William and Lawrence Bragg, Father and Son: The Most Extraordinary Collaboration in Science*, OUP Oxford, 2008.
- [4] A. J. Blake, J. M. Cole, W. Clegg, J. S. O. Evans, P. Main, *Crystal structure analysis: principles and practice*, Oxford Science Publications, 2009.
- [5] P. Scherrer, *Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen*, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse, 26 (1918) 98–100.
- [6] R. A. Young, *The Rietveld Method*, Oxford University Press, Oxford, 1995.
- [7] J. Rodríguez-Carvajal, *FULLPROF: A program for Rietveld refinement and pattern matching analysis*, en *Abstract of the Satellite Meeting of the XVth Congress of the International Union of Crystallography, Toulouse, France, (Universite ´ Paul Sabatier, Toulouse)*, (1990).
- [8] M. Ostrooumov, *Espectrometría infrarroja de reflexión en mineralogía avanzada, gemología y arqueometría*, Serie monografías. UNAM, 2007.
- [9] B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, 2004.
- [10] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, Ed. Springer, 2ª ed. 2009.
- [11] D. B. Williams, C. Barry Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science, Volumen 2*, Springer Science & Business Media, 2009.
- [12] A.W. Adamson, *Química Física*, Reverte, 1979.
- [13] F. J. Berry, *Mössbauer Spectroscopy*, Cambridge University Press, 2005.
- [14] R.A. Brand, “Improving de validity of hyperfine field distributions from magnetic alloys” *Nucle. Instrum. Methods Phys. Res.* **B28** (1987) 398-432.

- [15] J. Á. de Toro Sánchez, *Propiedades magnéticas tipo vidrio de espín en materiales aleados mecánicamente*, Tesis Doctoral, 2001.
- [16] A. V. Narlikar, *Frontiers in Magnetic Materials*, Springer, 2005.
- [17] Jasonov, P. G., D. K. Nougaliyev, B. V Burov, F. Heller, “A modernized coercivity spectrometer” *Geol. Carpathica* **49** (1998) 224–225.
- [18] R. Foord, E. Jakeman, C. J. Oliver, E. R. Pike, R. J. Blagrove, , E. Wood, A. R. Peacocke, “Determination of Diffusion Coefficients of Haemocyanin at Low Concentration by Intensity Fluctuation Spectroscopy of Scattered Laser Light” *Nature* **227** (1970) 242 -245.
- [19] A. Cuadros-Moreno, R. Casañas Pimentel, E. San Martín-Martínez, J. Yañes Fernandez, “Dispersión de luz dinámica en la determinación de tamaño de nanopartículas poliméricas” *Lat. Am. J. Phys. Educ.* **8** (2014) 4314, 1-5.
- [20] Pecora, R., “Doppler Shifts in Light Scattering from Pure Liquids and Polymer Solutions” *J. Chem. Phys.* **40** (1964) 1604-1614.
- [21] D. A. Harris, *Light Spectroscopy*, Bios Scientific Publishers, 1996.
- [22] G. Gauglitz, T. Vo-Dinh, *Handbook of Spectroscopy*, Wiley-VCH, 2003.

# **CAPÍTULO 5.**

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**



## 5.1. Estudio de núcleos magnéticos $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ con $M = \text{Fe}, \text{Co}$ o $\text{Ni}$ .

### 5.1.1. Difracción de Rayos X.

En la Figura 1 se presentan los perfiles de DRX de muestras del óxido  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  que fueron sintetizadas haciendo uso de tres métodos de preparación diferentes (coprecipitación, sol-gel e hidrotérmal) y utilizando ácido oleico sólo en el primer caso. Se aprecian máximos de difracción que pueden indexarse en base a una simetría cúbica de grupo espacial  $Fd3m$  con  $Z = 8$ , compatible con una estructura tipo espinela inversa característica del óxido  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (JCPDS n° 82-1533). En los perfiles de DRX de las muestras CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AO}$  y HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  no se visualizan máximos de difracción extra que podrían indicar la presencia de otras fases, lo que asegura la pureza de esas muestras. Sin embargo, en la que se prepara por el método sol-gel SG- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sí que se aprecia una pequeñísima reflexión adicional a un valor de  $33.2^\circ$ , en unidades de  $2\theta$ , que se corresponde con el máximo de difracción más intenso (plano (104)) del óxido  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematita) o fase oxidada del óxido de hierro.

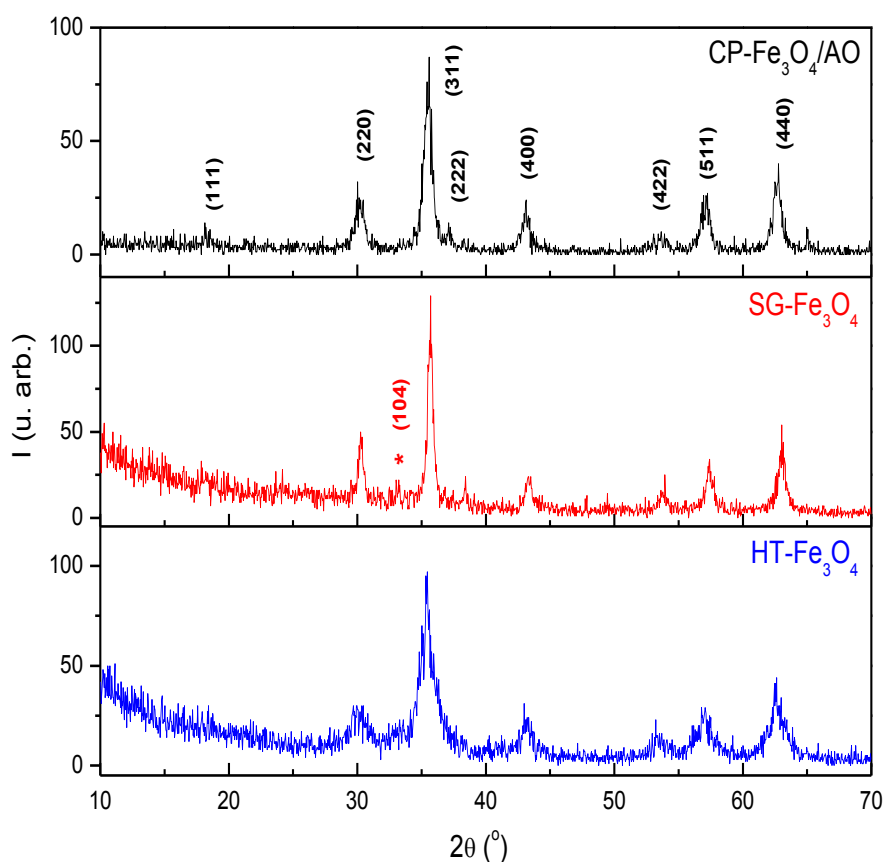


Figura 1. Perfiles de DRX de muestras del óxido  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



Si en la Figura 1 se comparan los perfiles de difracción de las muestras sintetizadas como fases puras, CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO y HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, se observa una mayor intensidad de las reflexiones en el difractograma de la muestra HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Este resultado es acorde con el hecho de haber empleado una mayor temperatura para lograr su obtención (120°C en relación a 75°C).

En la Figura 2 se exponen los perfiles de DRX de muestras CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> que se prepararon por tres métodos de síntesis diferentes y con adición de ácido oleico únicamente en la preparada por coprecipitación. Igualmente, se aprecian reflexiones que pueden indexarse en base a una simetría cúbica de grupo espacial Fd3m, compatible en este caso con la estructura tipo espinela inversa del CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS n° 22-1086), y no se observan reflexiones extra, confirmándose en todos los casos la pureza del polvo obtenido.

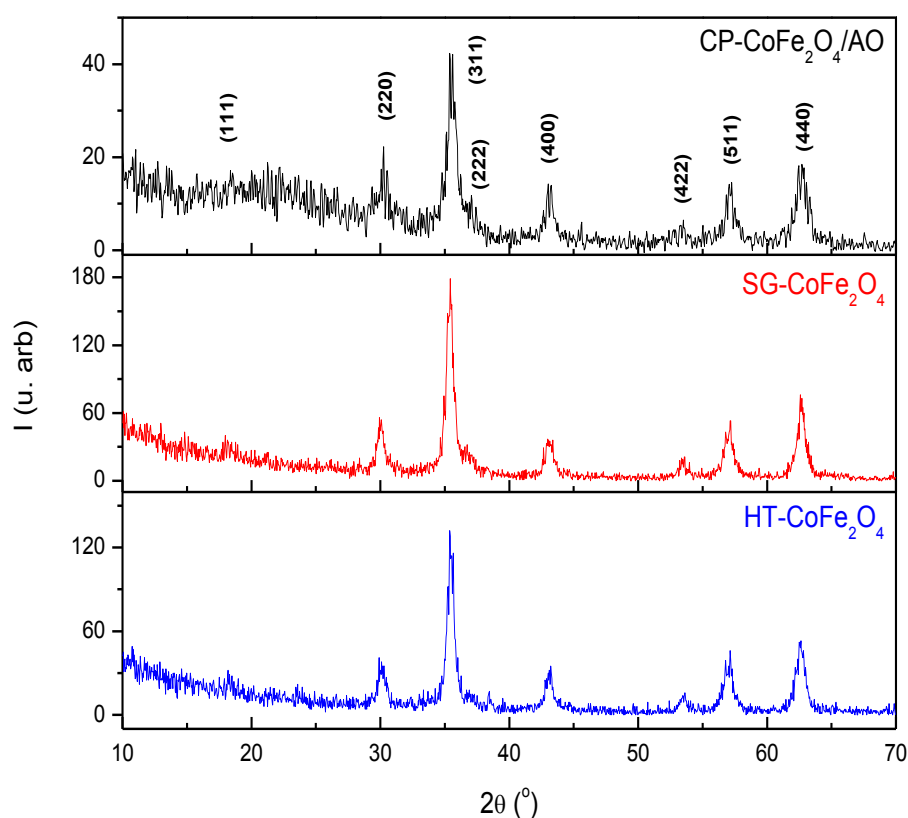


Figura 2. Perfiles de DRX de muestras CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

En relación a la intensidad de las reflexiones observadas en la Figura 2, se aprecian máximos más intensos en el perfil de DRX de la muestra SG-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y menos intensos

en el difractograma de la CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Este resultado también puede justificarse considerando el tratamiento térmico aplicado, en cada caso, para su obtención (450°C para la muestra sintetizada por sol-gel y 300°C para la preparada por coprecipitación). También se encuentra, como así lo vislumbran los perfiles de DRX más intensos, que la muestra sintetizada vía hidrotermal a 180°C es más cristalina que la que se obtiene por sol-gel a 300°C. En este caso, según muestran las evidencias, la temperatura de síntesis no parece ser el factor que ha influido en el grado de cristalinidad y es posible pensar que haya sido la presión autogenerada en el autoclave durante la preparación de la muestra [1]. Lo cierto es que, como bien puede apreciarse en la Figura 2, se ha obtenido una fase pura HT-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de elevada cristalinidad, aun cuando se usaron bajas temperaturas para su obtención.

En la Figura 3 se exponen los perfiles de DRX de muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> que se sintetizaron por coprecipitación, sol-gel e hidrotermal, en el primer caso con adición de ácido oleico. Se visualizan igualmente máximos de difracción que se indexan en base a una simetría cúbica de grupo espacial Fd3m, compatible con la estructura tipo espinela inversa del óxido NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS n° 89-4927). No se aprecian reflexiones adicionales confirmándose, de nuevo, la pureza de las fases sintetizadas.

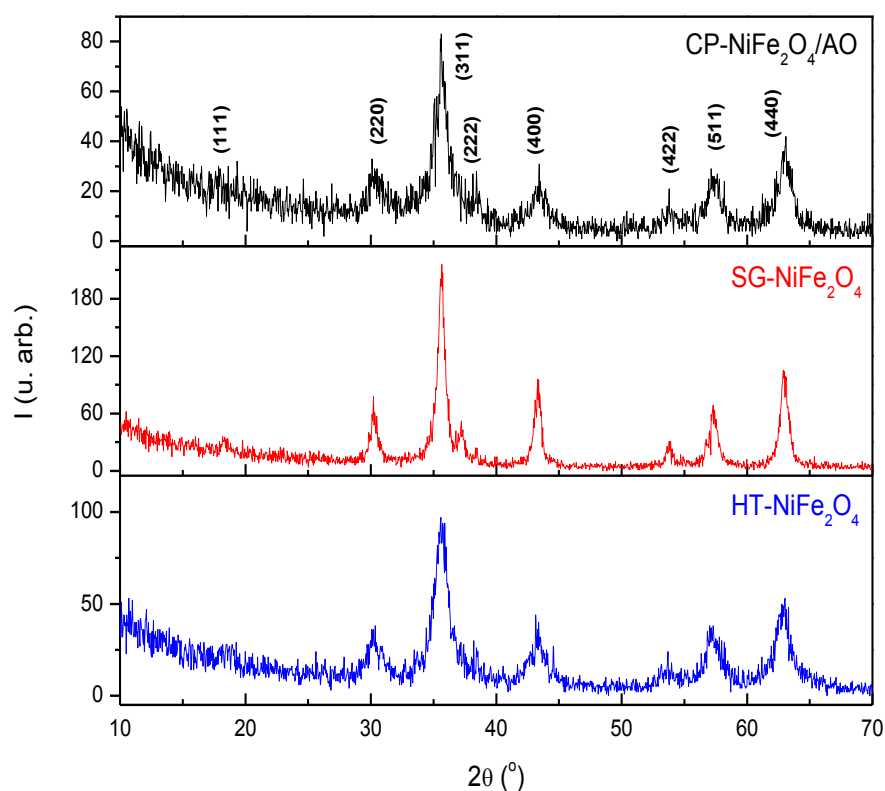


Figura 3. Perfiles de DRX de muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Considerando en los difractogramas de la Figura 3 las intensidades de las reflexiones, se aprecian máximos de difracción más intensos en el perfil de la muestra SG-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y menos intensos en el análogo de la CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Este resultado también es acorde con el tratamiento térmico efectuado, en cada caso, para su obtención (450°C para la muestra sintetizada por sol-gel y 300°C para la preparada por coprecipitación). Al igual que se ha descrito para las muestras CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, la HT-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (sintetizada vía hidrotermal a 180°C) es más cristalina que la que se obtiene por el método sol-gel, por lo que cabe pensar igualmente que la presión generada en el autoclave ha influido en la cristalinidad del polvo obtenido.

En la Tabla 1 se muestran los valores de los parámetros de red que se determinaron por consideración de los perfiles de difracción de DRX de las Figuras 1, 2 y 3 y haciendo uso del programa *Checkcell*. También se expone el volumen de celda calculado y una estimación del tamaño medio del dominio cristalino presente en cada muestra MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> que se calculó utilizando la ecuación de Debye-Scherrer [2].

Tabla 1. Parámetros cristalográficos y tamaño medio del dominio cristalino de muestras MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Muestra	a (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	D <sub>hkl</sub> (nm)
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AO	8.383(3)	589.0(9)	11.1(4)
SG-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8.345(7)	581.2(8)	15.9(3)
HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8.398(3)	592.3(3)	7.2(2)
Valor bibliográfico [3]	8.3941	591.46	
CP-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /AO	8.379(4)	588.3(6)	13.4(5)
SG-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.386(7)	589.7(6)	14.1(7)
HT-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.387(4)	590.1(8)	11.8(5)
Valor bibliográfico [4]	8.3860	589.75	
CP-NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /AO	8.343(2)	580.7(7)	8.6(3)
SG-NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.345(1)	581.2(3)	12.4(3)
HT-NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.346(4)	581.5(8)	6.7(4)
Valor bibliográfico [5]	8.3370	581.99	

Los parámetros determinados (Tabla 1) se encuentran próximos a los valores bibliográficos [3-5], con la excepción del correspondiente a la muestra SG-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ( $a = 8.345(7) \text{ \AA}$ ). Este resultado puede explicarse al considerar que en el difractograma de la muestra citada (Figura 1) se refleja la presencia del máximo de difracción más intenso correspondiente a la fase hematita y es posible que también esté presente la fase maghemita,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , que muestra un patrón de difracción semejante al de la fase magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) pero que posee un parámetro de red inferior ( $a = 8.370 \text{ \AA}$ ) [6]. Estos hechos podrían, en principio, explicar el bajo valor del parámetro de celda determinado.

Analizando en la Tabla 1 la variación del tamaño medio del dominio cristalino, se observa que este valor aumenta cuando en la fórmula MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se sustituye el hierro por el cobalto y disminuye al hacerlo por el níquel. Además, esto sucede con independencia del método empleado en la síntesis. Las tendencias observadas no constituyen un nuevo hallazgo puesto que ya han sido descritas en la bibliografía, y así cabe citar el trabajo de Ahmed y col. referido a ferritas de cobalto [7] y el de Huang y col. que trata las análogas de níquel [8]. Ambos autores atribuyen este hecho al menor radio iónico tanto del Co<sup>2+</sup> (0.745 Å) como del Ni<sup>2+</sup> (0.69 Å) en relación al del Fe<sup>2+</sup> (0.78 Å).

Cuando se analiza la influencia del método de síntesis sobre el tamaño medio del dominio cristalino (Tabla 1), puede observarse que los valores más grandes corresponden a las muestras sintetizadas por sol-gel, cuyos polvos precursores fueron tratados a mayor temperatura (450°C), mientras que los polvos obtenidos vía hidrotermal se constituyen por partículas más pequeñas. Estos resultados son plenamente justificables, como bien apunta Kathy Lu [9], en base al elevado grado de nucleación ocurrido en procesos de este tipo con el incremento de la temperatura.

### **Refinamientos Rietveld de muestras MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizadas por coprecipitación.**

Las muestras MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizadas por coprecipitación fueron unas de las elegidas para llevar a cabo un estudio estructural, mucho más exhaustivo, por el método Rietveld [10] empleando el programa FULLPROF [11]. Como patrón se utilizó la estructura tipo espinela inversa del óxido Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. En el caso de una estequiometría general MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, la mitad de los átomos de hierro se encuentran ocupando posiciones cristalográficas especiales 8b (3/8, 3/8, 3/8) y la otra mitad junto con los átomos M se localizan en las

posiciones 16c (0, 0, 0). Finalmente, los átomos de oxígeno se sitúan en las posiciones generales 32e (x, x, x).

En la Figura 4 se presentan los perfiles de DRX observados, calculados y su diferencia para las muestras CP-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO. Como puede apreciarse, tanto la diferencia existente entre los perfiles de los difractogramas observados y calculados, como el valor de los factores de acuerdo determinados R, incluidos en la Figura, señalan el buen acuerdo encontrado en todos los refinamientos, puesto que  $3 \leq R_b \leq 12$  y  $R_f < 10$ .

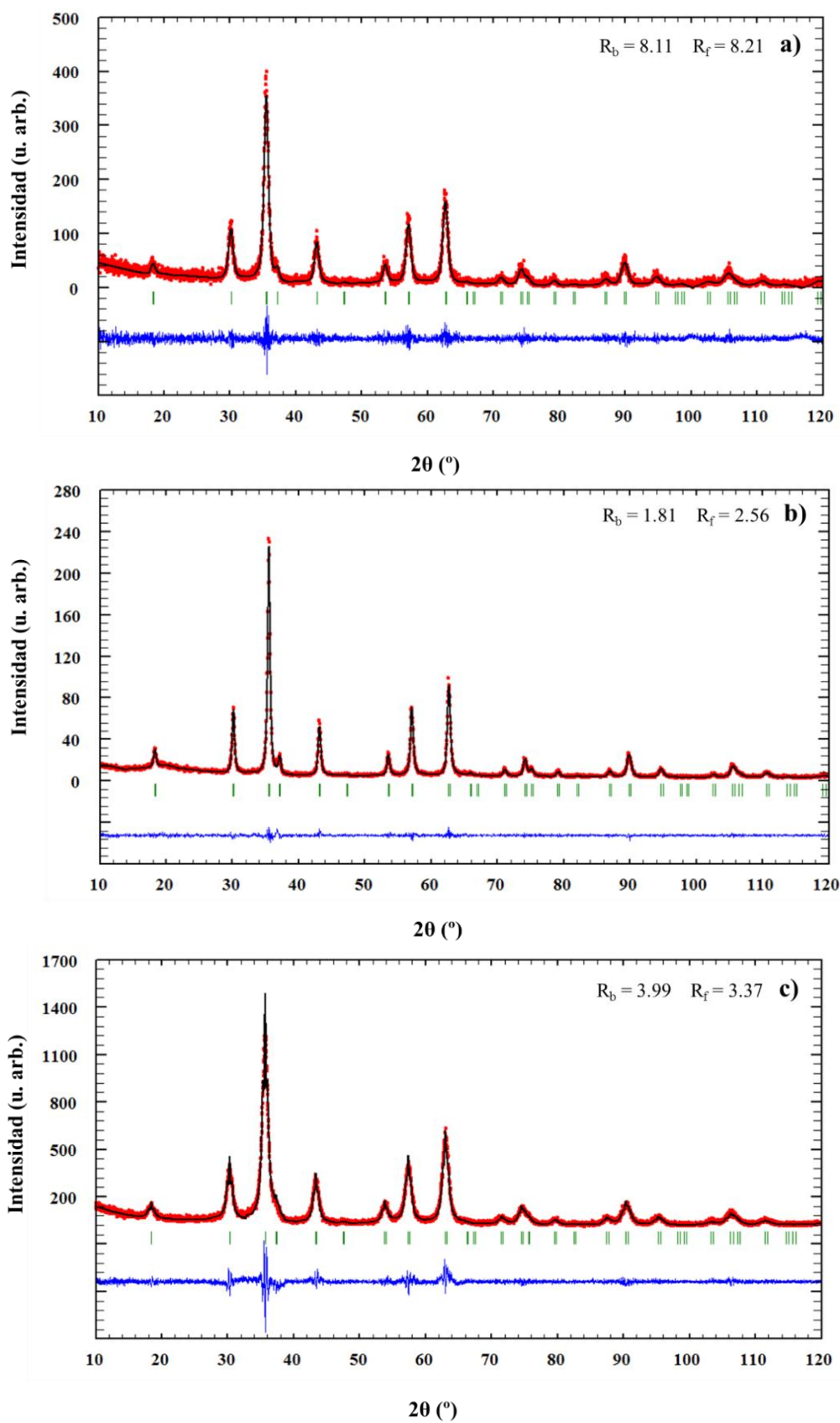


Figura 4. Perfiles de DRX observados (línea roja), calculados (línea negra) y diferencia (línea azul) de muestras: CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AO}$  (a), CP- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AO}$  (b) y CP- $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{AO}$  (c).

En la Tabla 2 se presentan los parámetros cristalográficos determinados en los refinamientos y los volúmenes de celda calculados para el conjunto de las muestras sintetizadas. Puede visualizarse el buen acuerdo existente entre los parámetros de celda determinados y los valores bibliográficos para las muestras CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO y CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO. Se observa, sin embargo, una ligera diferencia entre estos parámetros en la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO ( $a = 8.3781(5) \text{ \AA}$  y  $a = 8.3941 \text{ \AA}$ ). A raíz de este resultado tan discordante, como más adelante se describe, se planteó la posibilidad de realizar un refinamiento Rietveld diferente.

En la Tabla 2 se expone también el valor de la posición de los oxígenos que se localizan en la estructura tipo espinela inversa presente en las muestras sintetizadas y las distancias de enlace M-O. Puede observarse que la posición del oxígeno (32e), al tratarse de una posición general, es la única que se ve afectada al sustituir hierro por cobalto y por níquel y, más concretamente, por el diferente tamaño de los cationes que conforman la estructura en cada caso ( $r(\text{Fe}^{2+}) = 0.78 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Co}^{2+}) = 0.745 \text{ \AA}$  y  $r(\text{Ni}^{2+}) = 0.69 \text{ \AA}$  [12]). Este parámetro también ejerce su influencia en las distancias de enlace M-O correspondientes a las posiciones octaédricas y tetraédricas.

Tabla 2. Parámetros cristalográficos refinados de muestras CP-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO.

Muestra	a (Å)	O (x, x, x)	d <sub>M-O</sub> (t <sub>d</sub> )(Å)	d <sub>M-O</sub> (o <sub>h</sub> )(Å)	V (Å <sup>3</sup> )
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AO	8.3781 (5)	0.2476(8)	1.849(7)	2.075(7)	588.0(7)
Valor bibliográfico [3]	8.3941		1.89	2.107	591.5
CP-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /AO	8.3813 (4)	0.2453(2)	1.883(8)	2.057 (3)	588.7(5)
Valor bibliográfico [4]	8.3860		1.89	2.095	589.8
CP-NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /AO	8.3390 (5)	0.2472(4)	1.846(3)	2.062(3)	579.9(5)
Valor bibliográfico [5]	8.3370		1.89	2.09	581.9
Radios iónicos de Shannon [12]	$r(\text{Fe}^{2+}) = 0.78 \text{ \AA}$ $r(\text{Co}^{2+}) = 0.745 \text{ \AA}$ $r(\text{Ni}^{2+}) = 0.69 \text{ \AA}$ $r(\text{Fe}^{3+}) = 0.645 \text{ \AA}$				

Considerando las distancias de enlace M-O determinadas en estos refinamientos, se confirma que todas las muestras sintetizadas presentan una estructura tipo espinela inversa  $[B^{3+}]_{td}[A^{2+} B^{3+}]_{oh}O_4$ , de simetría cúbica y grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  ( $Oh^7$  n° 227) con  $Z = 8$ . Esta estructura (Figura 5), como ya se indicó en la introducción, se puede describir por medio de cadenas de octaedros  $[FeO_6]$  que comparten aristas a lo largo de las diagonales de las caras de un cubo y que se unen por tetraedros  $[MO_4]$ , siendo M = Fe, Co o Ni, con los que comparten vértices [13].

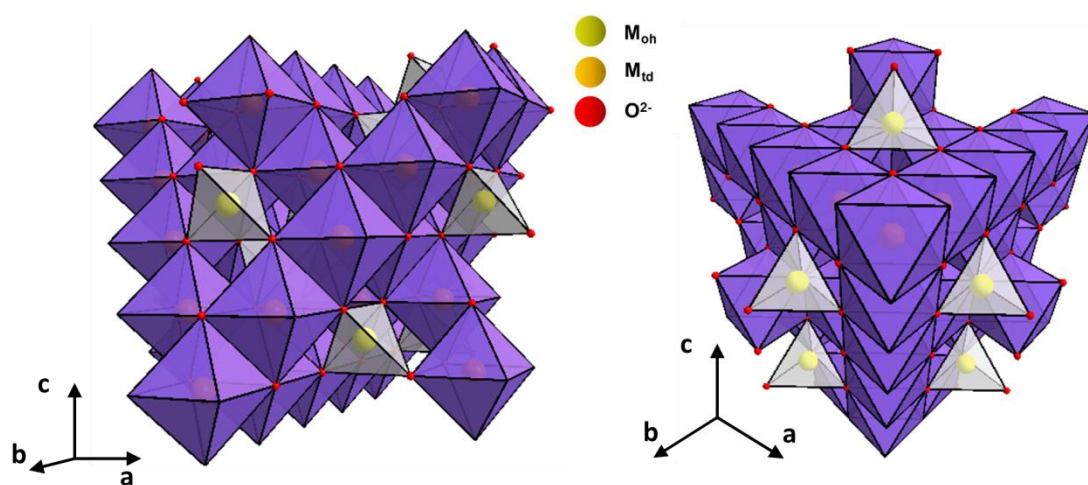


Figura 5. Estructura tipo espinela inversa presente en las muestras sintetizadas.

Con el objeto de explicar la diferencia existente entre el parámetro de red determinado en el refinamiento Rietveld de la muestra CP- $Fe_3O_4/AO$   $a = 8.378(5)$  Å, con el correspondiente al valor bibliográfico ( $a = 8.3941$  Å) (Tabla 2), se procedió a realizar un segundo refinamiento Rietveld de los datos de DRX. Este refinamiento estuvo basado en algo que encuentra bastante descrito en la bibliografía [14, 15] y que alude al hecho de que en la mayoría de las muestras que se sintetizan del óxido  $Fe_3O_4$ , las fases magnetita y maghemita casi siempre coexisten. Y, curiosamente, estas fases presentan perfiles de DRX semejantes. Por este motivo, a la hora de llevar a cabo este segundo refinamiento, se consideró que en la muestra sintetizada CP- $Fe_3O_4/AO$  estaban presentes las fases  $Fe_3O_4$  (magnetita) y  $\gamma-Fe_2O_3$  (maghemita). Evidentemente, el fin era determinar el porcentaje de maghemita presente. En la Figura 6 se presenta el perfil de DRX experimental, calculado y su diferencia. La diferencia existente en los perfiles de



difracción y los factores de acuerdo determinados, que se incluyen en la figura, ponen de manifiesto el buen acuerdo alcanzado en este refinamiento.

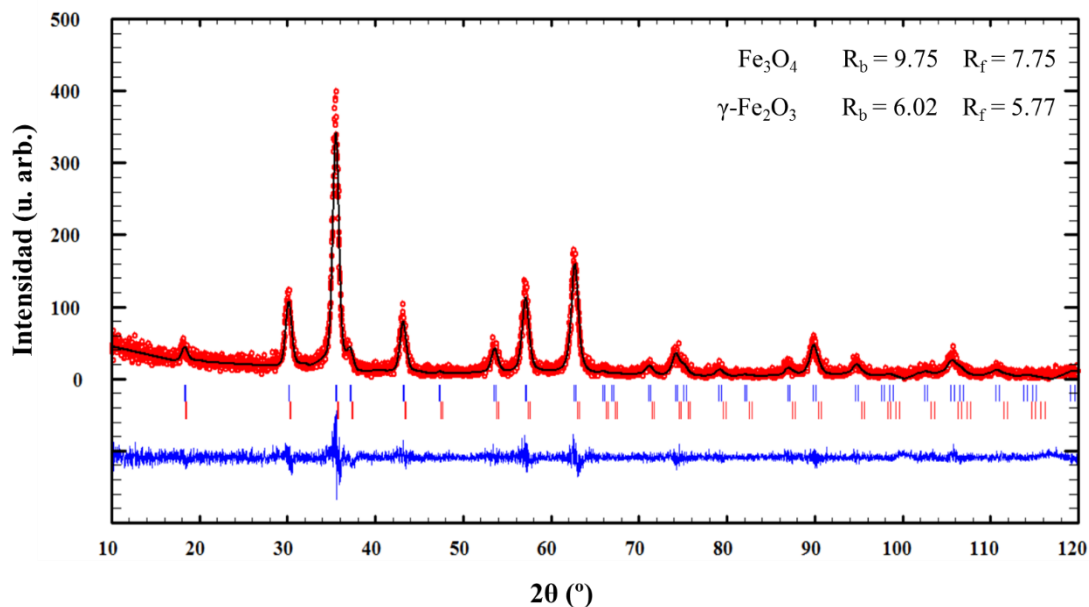


Figura 6. Perfil de DRX observado (línea roja), calculado (línea negra) y diferencia (línea azul) de la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO.  
Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (reflexiones en azul) y γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (reflexiones en rojo).

En la Tabla 3 se expone una comparativa de los parámetros cristalográficos determinados en los dos refinamientos de los datos de DRX de la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO.

Tabla 3. Resultados de los refinamientos Rietveld de muestras CP Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO.

Nº de fases	Fase	%	a (Å)	O (x, x, x)	d <sub>M-O</sub> (t <sub>d</sub> )(Å)	d <sub>M-O</sub> (o <sub>h</sub> )(Å)	V (Å <sup>3</sup> )
1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	100	8.3781(5)	0.2476(8)	1.849(7)	2.075(7)	588.0(7)
2	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	95.3	8.3818(6)	0.2488 (9)	1.832 (1)	2.085(4)	588.8(5)
	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.7	8.3365(5)	0.2443(7)	1.890 (8)	2.038(3)	579.3(6)
Radios iónicos de Shannon [12]	r (Fe <sup>2+</sup> ) = 0.78 Å      r (Fe <sup>3+</sup> ) = 0.645 Å						

Cuando en el refinamiento Rietveld se consideran las dos fases (Tabla 3), el parámetro de celdilla determinado para la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO ( $a = 8.3818 \text{ Å}$ ) se acerca en mayor medida al valor bibliográfico  $8.3941 \text{ Å}$  [3]. Además, la distancia de enlace M-O en posiciones octaédricas aumenta en la fase magnetita ( $2.085 \text{ Å}$ ) para aproximarse al valor teórico ( $2.107 \text{ Å}$ ), mientras que se reduce en la fase maghemita ( $2.038 \text{ Å}$ ), lo que se explica en base al mayor contenido de catión Fe<sup>3+</sup> en esta fase, con menor valor del radio iónico. La presencia de maghemita se cuantificó a partir del refinamiento realizado en un 4.7%.

### **Refinamientos Rietveld de muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO expuestas al aire.**

A lo largo de la investigación desarrollada, también se llevó a cabo un estudio de la estabilidad de muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO con respecto a la oxidación. Para tal fin, los polvos originales se mantuvieron expuestos al aire durante 9 meses. Pasado ese tiempo, se recogieron datos de DRX y se procedió a realizar los correspondientes refinamientos tomando en consideración: (i) la presencia única de la fase magnetita y (ii) la presencia de la magnetita y maghemita de forma conjunta. La Figura 7 presenta los perfiles de DRX refinados para una de las muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO oxidadas y en la Tabla 4 se expone la comparativa de los parámetros determinados a partir de los refinamientos efectuados.

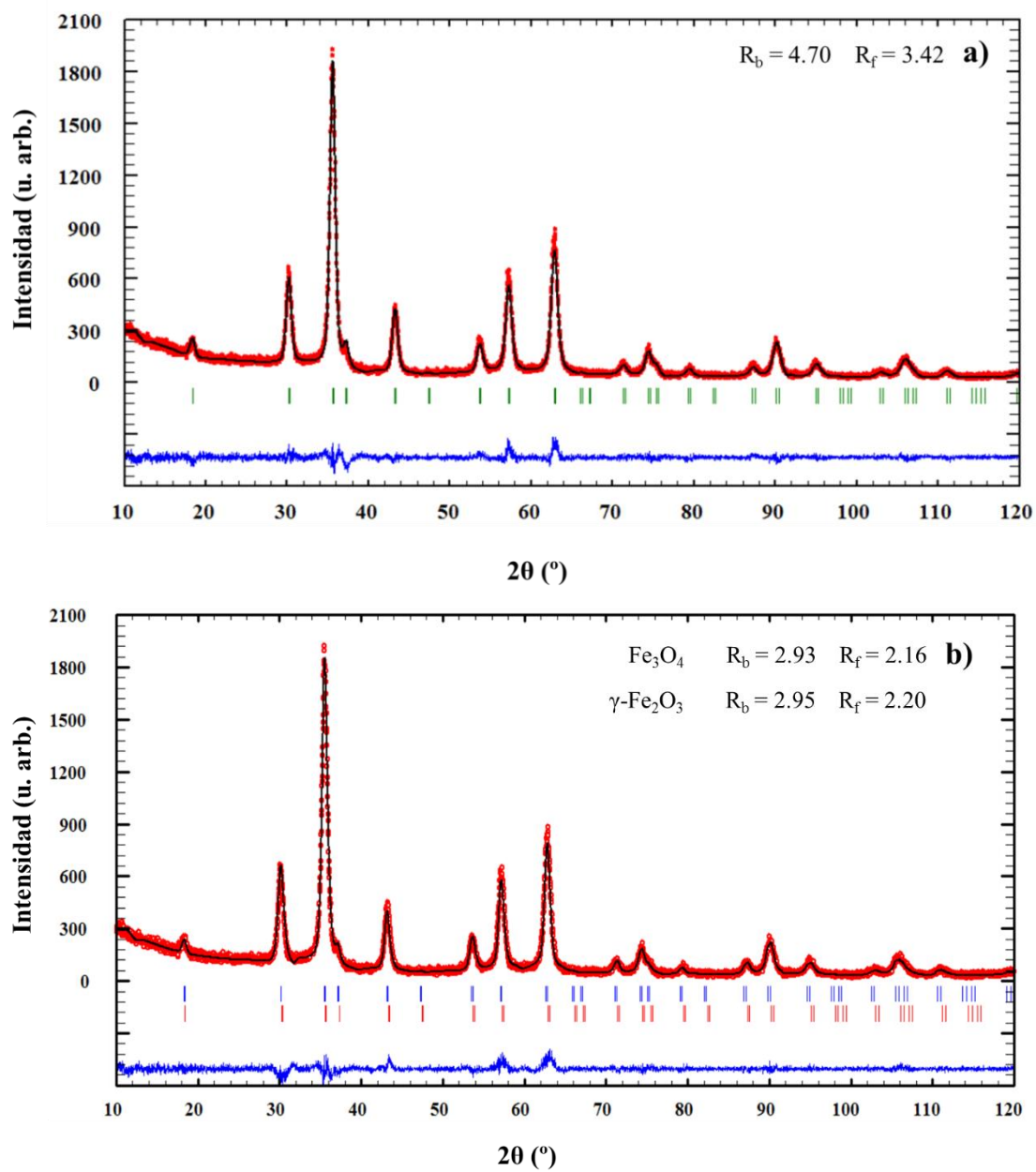


Figura 7. Perfiles de DRX observados (línea roja), calculados (línea negra) y diferencia (línea azul) de la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO, por consideración de una sola fase (a) o de dos fases (b). Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (reflexiones en azul) y  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (reflexiones en rojo).

Tabla 4. Resultados de los refinamientos Rietveld de la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO oxidada.

Nº de fases	Fase	%	a (Å)	O (x, x, x)	d <sub>M-O</sub> (t <sub>d</sub> )(Å)	d <sub>M-O</sub> (o <sub>h</sub> )(Å)	V (Å)
1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	100	8.3579 (8)	0.2491(9)	1.821(3)	2.082(7)	583.8(3)
2	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	74.8	8.3827 (7)	0.2492(4)	1.825(9)	2.089(3)	589.0(5)
	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.2	8.3493 (5)	0.2447(8)	1.883(2)	2.044(7)	582.0(3)
Radios iónicos de Shannon [12]	$r(\text{Fe}^{2+}) = 0.78 \text{ Å}$ $r(\text{Fe}^{3+}) = 0.645 \text{ Å}$						

Como puede observarse en la Tabla 4, el parámetro de red determinado en el refinamiento que, considera una solo fase, se reduce de manera ostensible en relación al calculado para muestra no oxidada en las mismas condiciones ( $a = 8.3781 \text{ Å}$ ). Este resultado pone de manifiesto que la oxidación posibilita la transformación de la fase magnetita a la maghemita y así, como se puede ver en la tabla, cuando en el refinamiento se toma en consideración la presencia de las fases magnetita y maghemita, se constata el incremento del porcentaje de la fase maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) que en la muestra no oxidada era de un 4.7%, y que en la oxidada para a ser de un 25.2%.

#### **Refinamientos Rietveld de muestras CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO, SG-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y HT-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.**

Se realizaron también los refinamientos Rietveld de muestras del óxido NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> que se prepararon empleando métodos de síntesis diferentes: coprecipitación, sol-gel y síntesis hidrotermal.

En la Figura 8 se exponen, a modo de ejemplo, los perfiles de DRX refinados de muestras del óxido NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> que se prepararon por sol-gel y síntesis hidrotermal. Cabe indicar que los factores de acuerdo obtenidos en el refinamiento se encuentran dentro del rango permitido. No obstante, se aprecian ligeras diferencias en algunas de las

intensidades de los máximos de difracción que podrían indicar la existencia de direcciones preferentes.

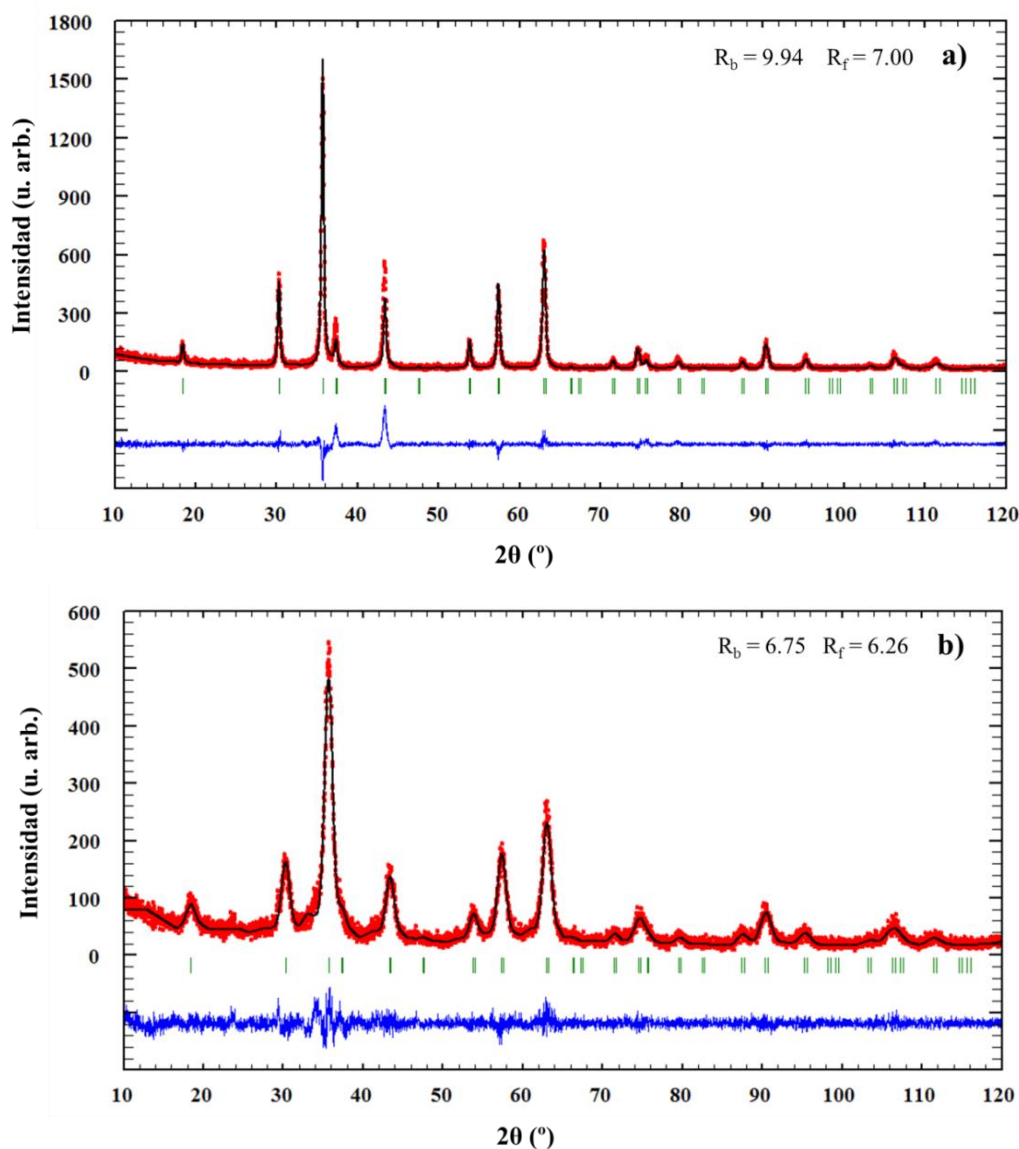


Figura 8. Perfiles de DRX observados (línea roja), calculados (línea negra) y diferencia (línea azul) de muestras SG- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (a) y HT- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (b).

La Tabla 5 recoge los parámetros cristalográficos determinados en los refinamientos Rietveld de estas muestras. En todos los casos, los parámetros de celda obtenidos muestran ligerísimas variaciones, siendo muy próximos al valor tabulado en la bibliografía ( $8.3370 \text{ \AA}$ ) [5]. El parámetro de red más elevado corresponde a la muestra

preparada por el método sol-gel. Las distancias de enlace M-O encontradas en las tres muestras son próximas, aunque se puede apreciar una pequeñísima reducción en la distancia correspondiente a entorno tetraédrico para la muestra HT-  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , lo que conlleva a un ligero incremento de la distancia M-O del entorno de coordinación octaédrico. Este resultado podría estar relacionado con el menor tamaño del dominio cristalino determinado en esta muestra.

Tabla 5. Parámetros cristalográficos refinados de muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

Muestra	a (Å)	O (x, x, x)	$d_{\text{M-O}}(t_d)(\text{Å})$	$d_{\text{M-O}}(o_h)(\text{Å})$	V (Å <sup>3</sup> )
CP- $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{AO}$	8.3390(5)	0.2472(4)	1.846(3)	2.062(3)	579.9(5)
SG- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$	8.3403 (4)	0.2474(4)	1.842(7)	2.064 (4)	580.1(7)
HT- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$	8.3386 (7)	0.2483(4)	1.829(4)	2.070(9)	579.8(1)
Radios iónicos de Shannon [12]	$r(\text{Fe}^{2+}) = 0.78 \text{ Å}$ $r(\text{Ni}^{2+}) = 0.69 \text{ Å}$ $r(\text{Fe}^{3+}) = 0.645 \text{ Å}$				

### 5.1.2. Microscopía electrónica de transmisión.

En la Figura 9 se exponen las imágenes de TEM de muestras del óxido  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  que se prepararon por coprecipitación con adición de ácido oleico (CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AO}$ ) y por síntesis hidrotermal sin ácido oleico (HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). También se muestran las distribuciones de tamaño de partícula determinadas tras la medida de un mínimo de 80 partículas.

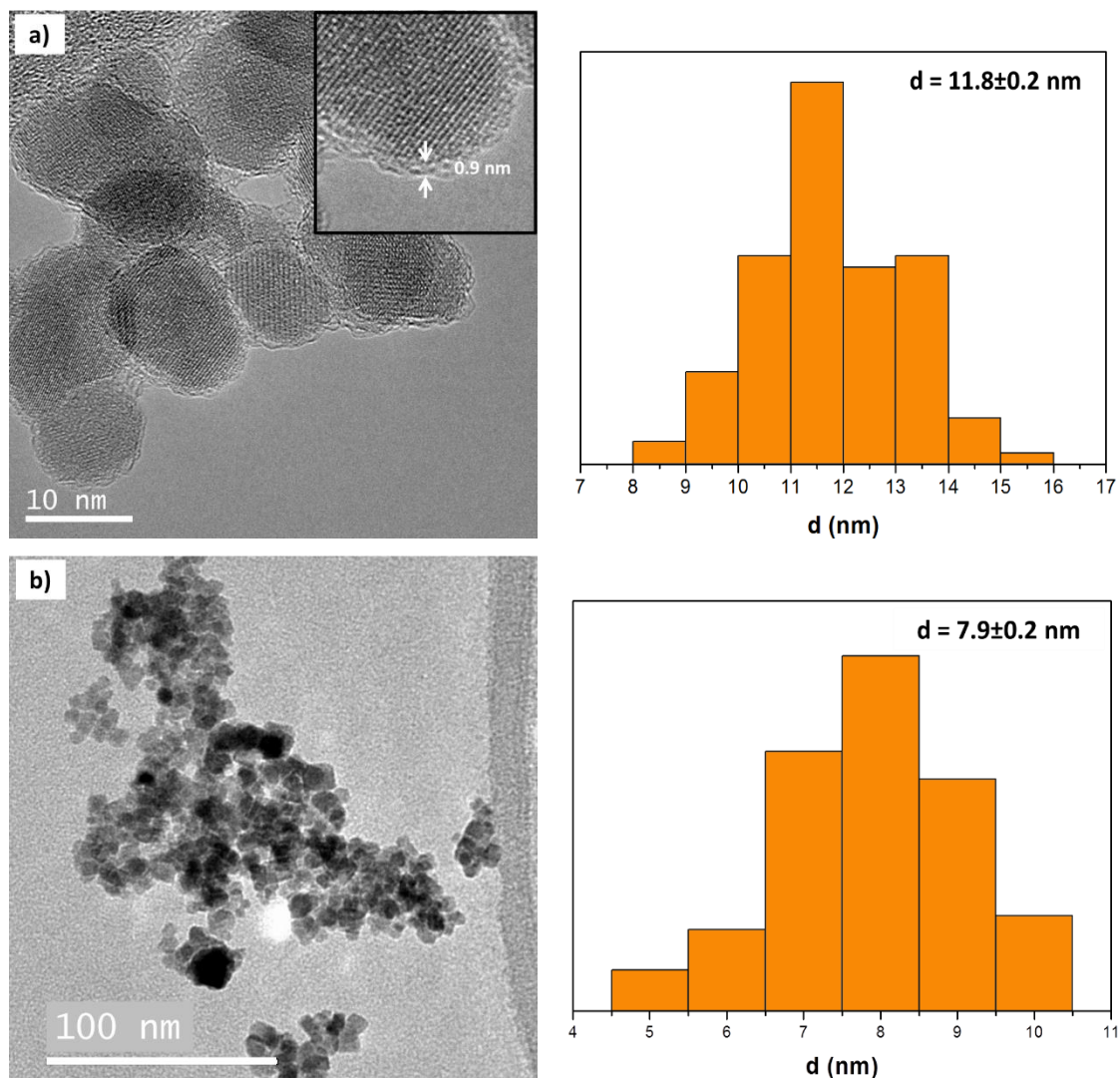


Figura 9. Imágenes TEM y distribuciones de tamaño de partícula de muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO (a) y HT- Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (b).

En las dos imágenes de TEM (Figura 9) se visualizan partículas aproximadamente esféricas de tamaño nanométrico. En la micrografía de la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO (Figura 9a) se determina una distribución de tamaño medio comprendido entre los 8 y los 16 nm, que proporciona un valor del tamaño medio de partícula de  $11.8 \pm 0.2$  nm, próximo al calculado utilizando la ecuación de Debye-Scherrer [2] (11.1 nm). En la ampliación incluida en esa imagen, se aprecia la existencia de una capa de 0.9 nm de material no cristalino en la superficie de las partículas que se identifica con el ácido oleico utilizado en la síntesis.

En la imagen de la muestra HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Figura 9b), se observan partículas algo más pequeñas, de tamaño medio 7.9 nm, valor también próximo al determinado por DRX empleando la ecuación de Debye-Scherrer (7.2 nm).

En las Figuras 10 y 11 se exponen las imágenes de TEM de muestras CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> que se prepararon por coprecipitación, sol-gel y síntesis hidrotermal. También se muestran las respectivas distribuciones de tamaño de partícula. En la Tabla 6 se resumen los tamaños medios de partículas encontrados en las diferentes muestras sintetizadas.



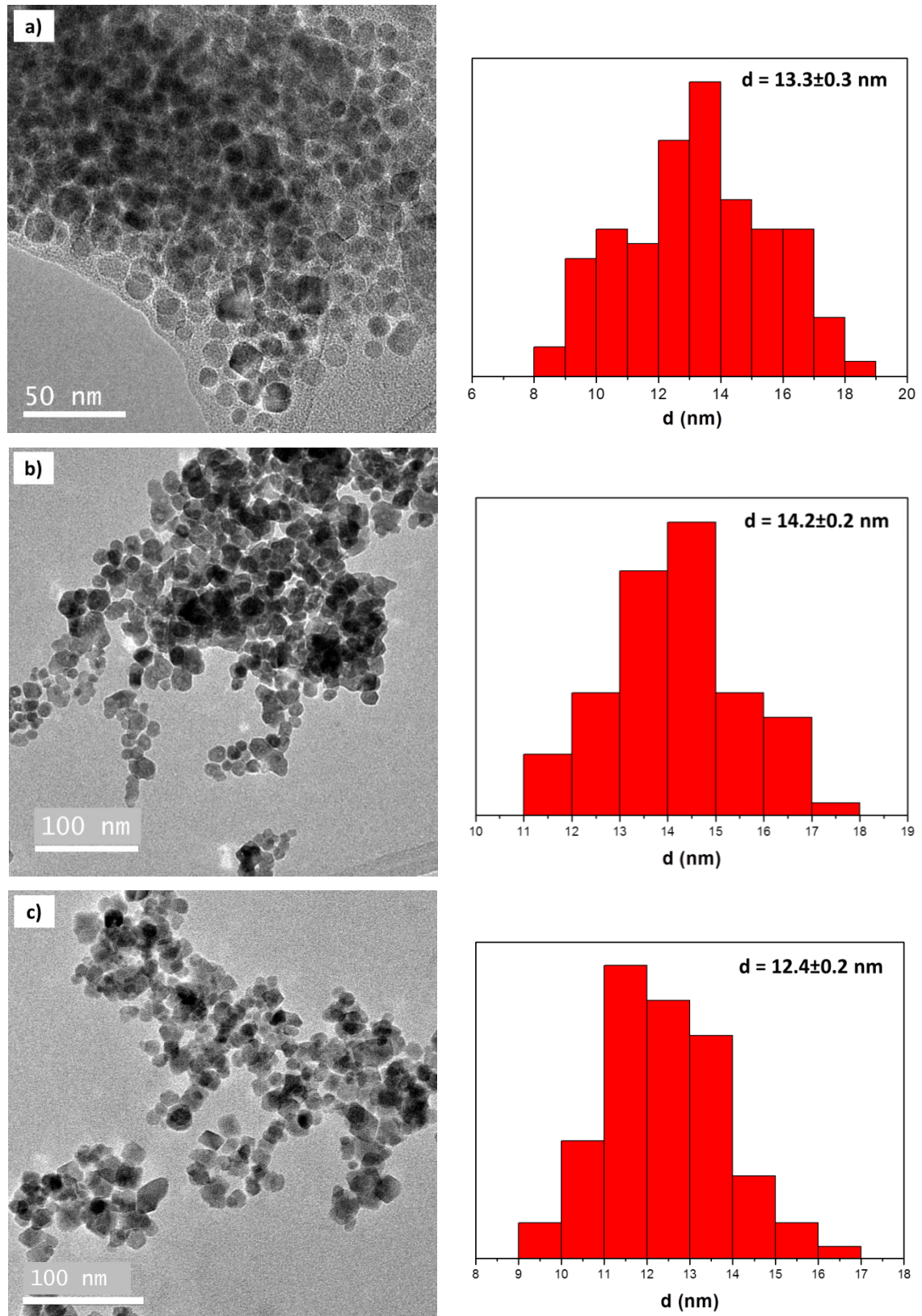


Figura 10. Imágenes TEM y distribuciones de tamaño de partícula de muestras: CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO (a), SG-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (b) y HT-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (c).

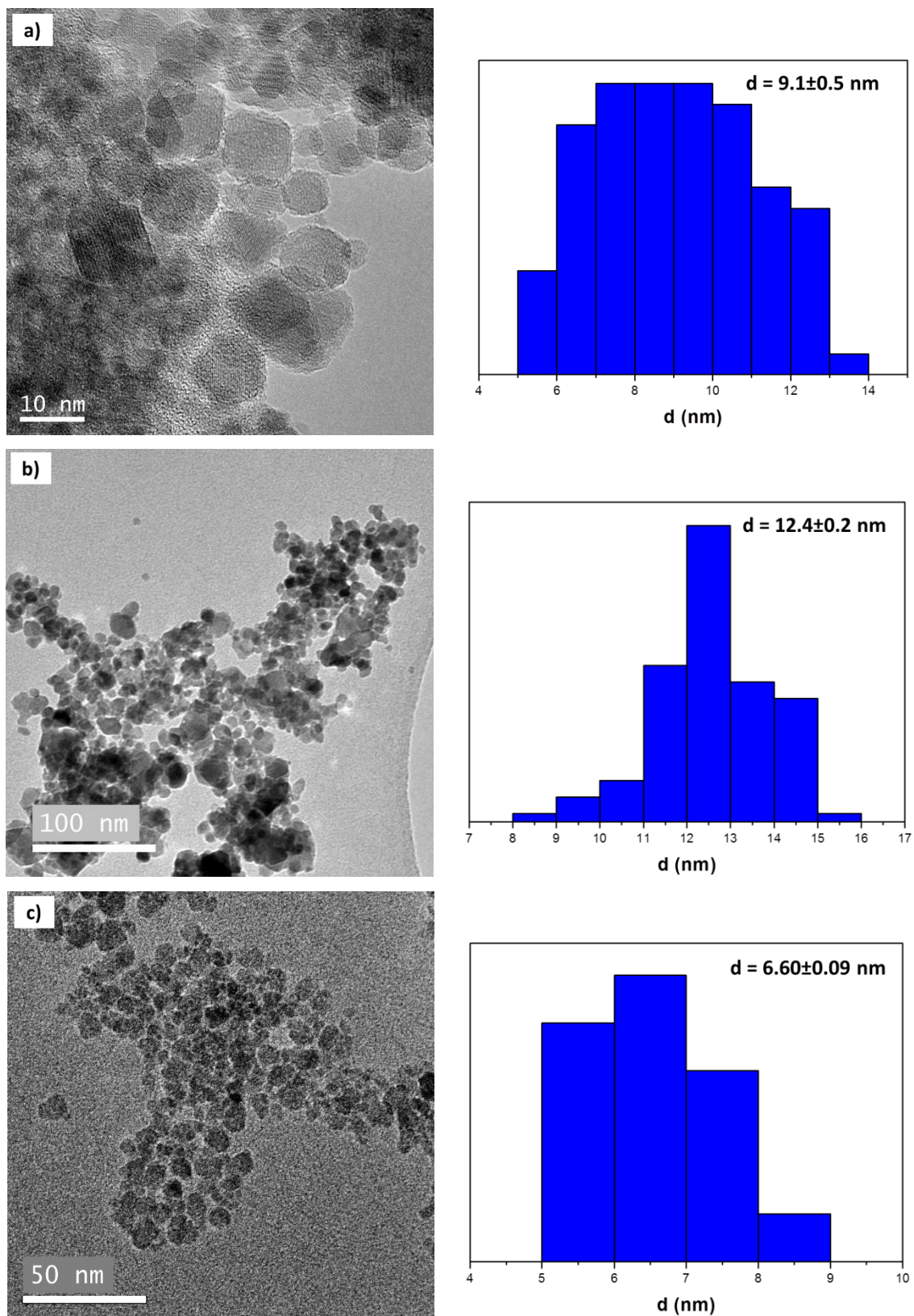


Figura 11. Imágenes TEM y distribuciones de tamaño de partícula de muestras: CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO (a), SG-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (b) y HT-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (c).

En todas las imágenes de las Figuras 10 y 11 se observan partículas nanométricas de tamaños acordes con los determinados por DRX. En las imágenes de las muestras CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO y CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO (Figura 10a y 11a) no parece apreciarse una capa uniforme de material amorfo en el entorno de cada partícula, tal y como se ha visualizado en la muestra del óxido Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> igualmente preparada. Esta ausencia es justificable si se toma en consideración el segundo tratamiento térmico aplicado (300 °C), para el aislamiento de fases puras de estas muestras. Así mismo, se encuentran partículas más grandes en las muestras SG-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y SG-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y más pequeñas en las HT-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y HT-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Estos tamaños coinciden con los determinados por consideración de los perfiles de difracción más intensos en la ecuación de Debye-Scherrer.

Tabla 6. Relación de tamaños medios de partícula determinados en las micrografías de las muestras MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Método de síntesis Fase	CP	SG	HT
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	11.8(2)	-	7.9(2)
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	13.3(3)	14.2(2)	12.4(2)
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9.1(5)	12.4(2)	6.60(9)

En la Tabla 6 se evidencia un incremento del tamaño de partícula al sustituir el catión Fe<sup>2+</sup> por Co<sup>2+</sup> y una reducción cuando el catión Fe<sup>2+</sup> se sustituye por Ni<sup>2+</sup>. Como ya se ha descrito, estos hechos ya han sido previamente reflejados en la bibliografía por Ahmed y col. en ferritas de cobalto [7] y por Huang y col. en las análogas de níquel [8]. También puede apreciarse un aumento del tamaño de partícula en muestras que se preparan por coprecipitación, en relación a las sintetizadas vía hidrotermal. Y este tamaño se incrementa en las muestras preparadas por el método sol-gel, lo que se

justifica por el segundo tratamiento térmico aplicado con fomento del incremento de la nucleación. Esta variación del tamaño de partícula también se ha evidenciado por Maaz y col. en muestras del óxido  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  [16]. A diferencia, en la síntesis hidrotermal se produce una nucleación rápida, incitada por una brusca disminución de la solubilidad del producto en las condiciones de reacción, lo que provoca una gran sobresaturación y una alta velocidad de nucleación para originar partículas de un tamaño mucho más reducido [17].

### 5.1.3. Estudios del comportamiento magnético. Medidas M vs. H.

#### 5.1.3.1. Muestras CP- $\text{MFe}_2\text{O}_4/\text{AO}$ .

En la Figura 12 se presenta la variación de la magnetización M en función del campo H para las muestras sintetizadas por coprecipitación. Los parámetros magnéticos determinados a partir de la Figura 12 quedan recogidos en la Tabla 7.

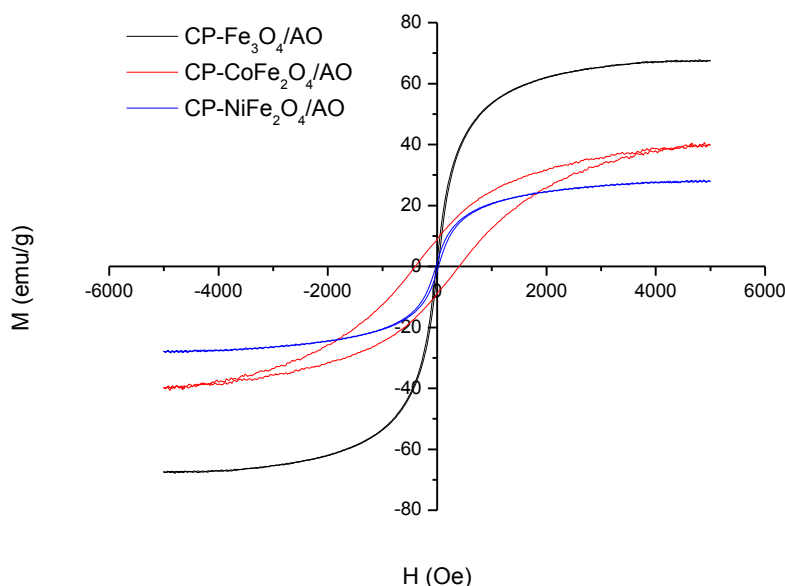


Figura 12. Curvas M vs. H de muestras CP- $\text{MFe}_2\text{O}_4/\text{AO}$ .

Las curvas de la Figura 12 ponen de manifiesto que las muestras CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AO}$  y CP- $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{AO}$  presentan un comportamiento prácticamente superparamagnético, con



un valor del campo coercitivo muy reducido (inferior a 30 Oe); mientras que la muestra CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO exhibe un ciclo de histéresis típico de compuestos ferro/ferrimagnéticos. Estas diferencias, en cuanto a comportamiento, se pueden explicar teniendo en cuenta el valor de las constantes de anisotropía magnetocristalina:  $-1.2 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$  (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>),  $1.8 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$  (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) y  $-0.68 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$  (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Este valor es mucho más elevado en la ferrita de cobalto, por lo que, al eliminar el campo aplicado, el mayor desorden magnético originará una mayor magnetización remanente ( $M_r$ ) [18].

Tabla 7. Parámetros magnéticos de muestras MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Muestra	$M_s$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$M_r/M_s$	$H_c$ (Oe)	d (nm)
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AO	67.48	1.99	0.03	14	11.8(2)
CP-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /AO	39.96	8.74	0.22	400	13.3(3)
CP-NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /AO	27.66	1.27	0.05	22	9.1(5)

Al analizar en la Tabla 7 los valores de magnetización a la saturación  $M_s$ , se aprecia que la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO presenta el mayor valor (67.48 emu/g), la CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO un valor intermedio (39.96 emu/g) y la CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO el menor valor (27.66 emu/g). Esos valores, aunque coherentes, en relación al orden, con los de los momentos magnéticos teóricos de los iones  $M^{2+}$  ( $4.1\mu_B$  para el Fe<sup>2+</sup>,  $3.7\mu_B$  para el Co<sup>2+</sup> y  $2.3\mu_B$  para el Ni<sup>2+</sup>) [19], se encuentra, sin embargo, en todas las muestras un valor inferior al máximo que habría de determinarse para cada una de las composiciones (92 emu/g en las de óxido Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 80 emu/g en las CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y 51 emu/g en las NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) [18]. La reducción observada se justifica en base a los efectos superficiales (canting) que caracterizan a los materiales sintetizados a tamaño nanométrico. La falta de alineación de los momentos magnéticos externos de la partícula provoca que parte de los átomos superficiales no contribuyan al momento magnético total [20]. Además, en la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO se ha de considerar la presencia de la fase  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de menor magnetización a la saturación y que también contribuye a la disminución de  $M_s$  [21, 22].

Con el objeto de analizar el efecto de la presencia de la fase  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en la magnetización a la saturación  $M_s$ , se analizó la variación de la magnetización  $M$  con el campo  $H$  para la muestra CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AO}$  (Figura 13) que se había sometido a oxidación al aire durante 9 meses y que contenía un porcentaje muy superior de la fase maghemita,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

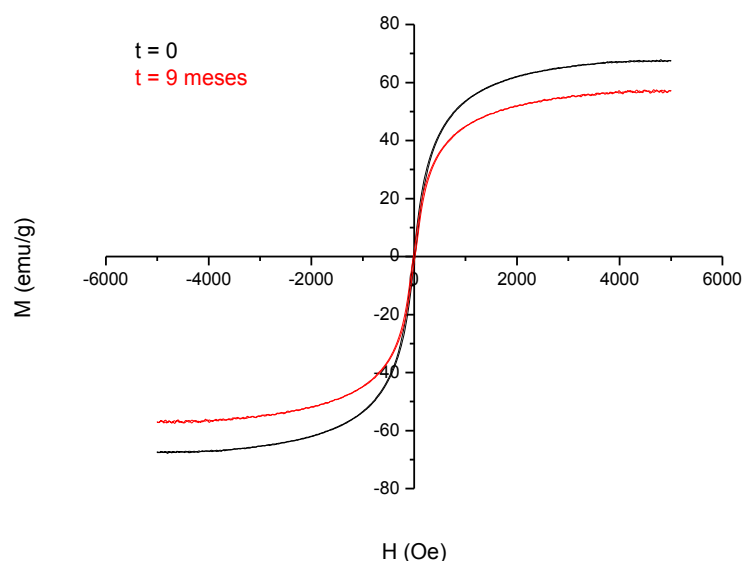


Figura 13. Curvas  $M$  vs.  $H$  de la muestra CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AO}$  sin oxidar y tras 9 meses de oxidación.

Se evidencia en la Figura 13, una reducción notable de la magnetización a la saturación ( $M_s$ ) de la muestra CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AO}$  no oxidada (67.48 emu/g) en relación a la oxidada (57.07 emu/g), diferencia que supone un 15.4% de reducción.

#### 5.1.3.2. Muestras CP- $\text{MFe}_2\text{O}_4/\text{AO}$ , SG- $\text{MFe}_2\text{O}_4$ y HT- $\text{MFe}_2\text{O}_4$

La Figura 14 presenta la variación de la magnetización  $M$  con el campo magnético aplicado  $H$  para muestras  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  que se prepararon por coprecipitación, sol-gel y síntesis hidrotermal. La Tabla 8 resume los parámetros magnéticos extraídos a partir de las curvas  $M$  vs.  $H$ . También se han incluido el tamaño medio de partícula determinado por TEM.

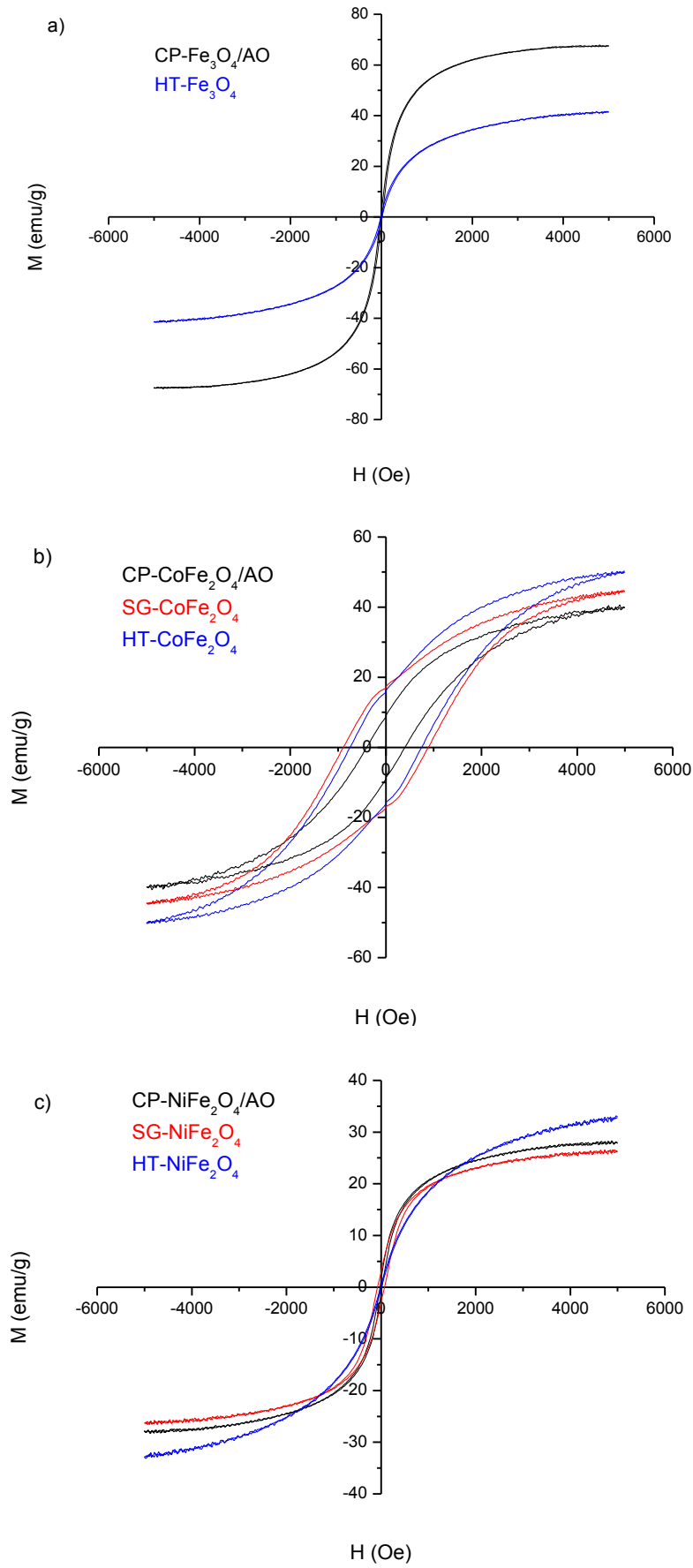


Figura 14. Curvas M vs. H de muestras  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ .

Tabla 8. Parámetros magnéticos de muestras  $MFe_2O_4$ .

Muestra	$M_s$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$M_r/M_s$	$H_c$ (Oe)	d (nm)
CP- $Fe_3O_4$ /AO	67.48	1.99	0.03	14	11.8(2)
HT- $Fe_3O_4$	41.44	1.03	0.02	12	7.9(2)
CP- $CoFe_2O_4$ /AO	39.96	8.74	0.22	400	13.3(3)
SG- $CoFe_2O_4$	44.47	17.05	0.38	887	14.2(2)
HT- $CoFe_2O_4$	50.11	15.88	0.32	748	12.4(2)
CP- $NiFe_2O_4$ /AO	27.66	1.27	0.05	22	9.1(5)
SG- $NiFe_2O_4$	26.26	2.89	0.11	74	12.4(2)
HT- $NiFe_2O_4$	32.89	0.27	0.01	9	6.6(1)

Los valores de magnetización a la saturación ( $M_s$ ) mostrados en la Tabla 8 ponen de manifiesto la presencia de efectos de superficie, ya que, en todas las muestras, esos valores son inferiores a los máximos que se determinarían por consideración de los cationes involucrados en la fórmula (92 emu/g en muestras del óxido  $Fe_3O_4$ , 80 emu/g en las de  $CoFe_2O_4$  y 51 emu/g en las de  $NiFe_2O_4$  [19]).

En el intento de dar una justificación a los valores de  $M_s$  tabulados, se calculó el espesor de la capa de spines canteados,  $t$ , por consideración de los estudios realizados por Vázquez-Vázquez y col. [23]. Sin embargo, los valores determinados, comprendidos en el entorno de 1 nm y algo más elevados para las muestras de ferrita de cobalto por su mayor anisotropía, no proporcionan una clara explicación. Comparando los valores de  $M_s$  en las muestras CP- $Fe_3O_4$ /AO y HT- $Fe_3O_4$  se observa que, a menor tamaño de partícula, parece favorecerse la presencia de efectos superficiales. Sin embargo, comparando esos valores en las muestras de ferrita de cobalto y de níquel, se visualiza una tendencia contraria ya que en las HT- $CoFe_2O_4$  y HT- $NiFe_2O_4$  se incrementa el valor de  $M_s$ . Podría pensarse que el segundo tratamiento aplicado para la obtención de las



muestras de ferrita de níquel y de cobalto favorece la obtención de un polvo más compacto, sin apenas defectos superficiales. Sin embargo, esta variación no es semejante para las muestras SG-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y SG-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> que muestran un polvo conformado por partículas de mayor tamaño con más defectos superficiales, lo que rebaja el valor de  $M_s$ .

Algunos autores han estudiado la influencia del método de síntesis en el comportamiento magnético de las muestras que se describen en esta tesis, pero en ningún caso se ha reflejado un estudio comparativo que involucre el empleo de los tres métodos en su conjunto. Srivastava y col. [24] han descrito un estudio comparativo relativo al uso de los métodos sol-gel e hidrotermal para la obtención de la ferrita de níquel y observan un comportamiento muy semejante al que aquí se narra, puesto que, en muestras de ferrita de níquel preparada vía hidrotermal, encuentran tamaños de partícula de un mismo orden (7 nm) y de 16 nm para la sintetizada por sol-gel. También determinan un mayor valor de la magnetización a la saturación para la muestra de ferrita preparada vía hidrotermal. Por su parte, Safi y col. [25] que describen la obtención de muestras CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> por coprecipitación y vía hidrotermal, determinan valores similares de  $M_s$ . Y, aunque obtienen muestras con un pequeño tamaño de partícula, la alta cristalinidad de los polvos sintetizados vía hidrotermal parece ser el factor que influye en el valor de  $M_s$  encontrado.

En relación a los valores de magnetización remanente  $M_r$  (Tabla 8), los valores más altos se observan en las muestras de ferrita de cobalto (CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, SG-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y HT-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) y esto conduce a un valor más elevado de la relación *squareness* ( $M_r/M_s$ ), lo que indica que el comportamiento de estas muestras tiende a alejarse del correspondiente a un material superparamagnético. Este resultado se pone especialmente de manifiesto en la muestra SG-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $M_r/M_s = 0.38$ ) y se justifica en base a la alta energía magnetocristalina del cobalto. Para el resto de muestras, con la excepción de la SG-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, se observan bajos valores tanto de magnetización remanente ( $M_r$ ) como de campo coercitivo ( $H_c$ ), siendo su comportamiento próximo al de un material superparamagnético. Este mismo razonamiento se infiere al observar el valor del campo coercitivo determinado en cada caso, mucho más elevados en las muestras de ferrita de cobalto. Además, en general, estos valores son más altos en las muestras que se sintetizan por sol-gel y menores en las preparadas vía hidrotermal. No obstante, esta tendencia no la siguen las muestras de ferrita de cobalto, donde, si bien se

observa un mayor del campo coercitivo en la muestra SG-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, el de la HT-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (748 Oe) es superior al de la CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO (400 Oe). Este mismo efecto fue observado por Safi y col. [25] y lo explicaban como debido a una pérdida parcial de la morfología esférica de las partículas.

#### 5.1.4. Estudios del comportamiento magnético. Medidas FC/ZFC.

##### 5.1.4.1. Muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO y CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO.

En las Figuras 15 y 16 se presentan las medidas de ZFC y FC realizadas a diferentes campos para muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO y CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO. La Tabla 9 recoge los datos extraídos de estas representaciones gráficas junto con los tamaños medios de partícula determinados por TEM.

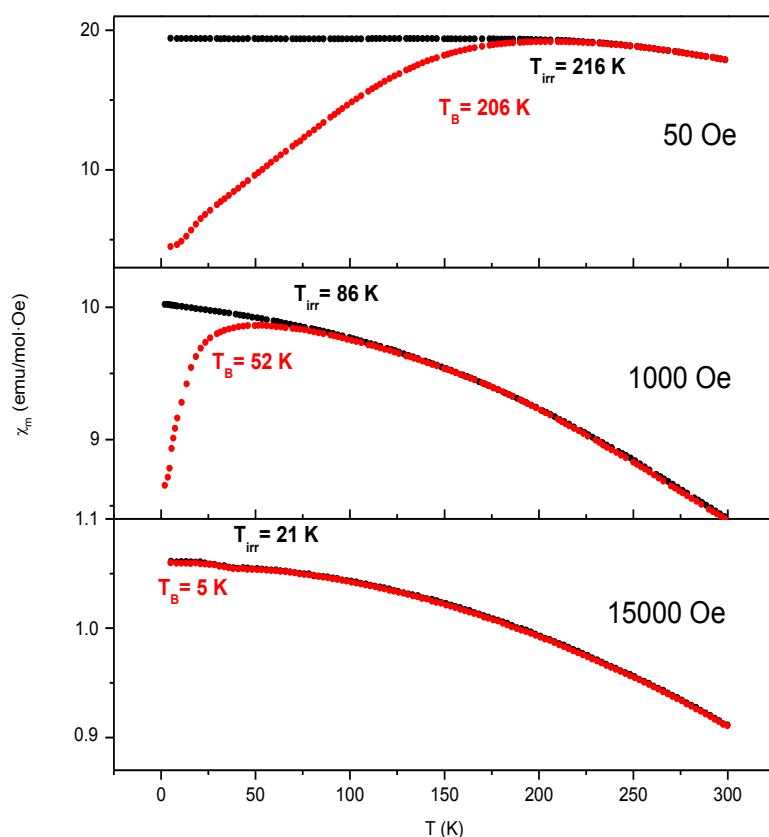


Figura 15. Curvas FC (negro) y ZFC (rojo) de muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO.

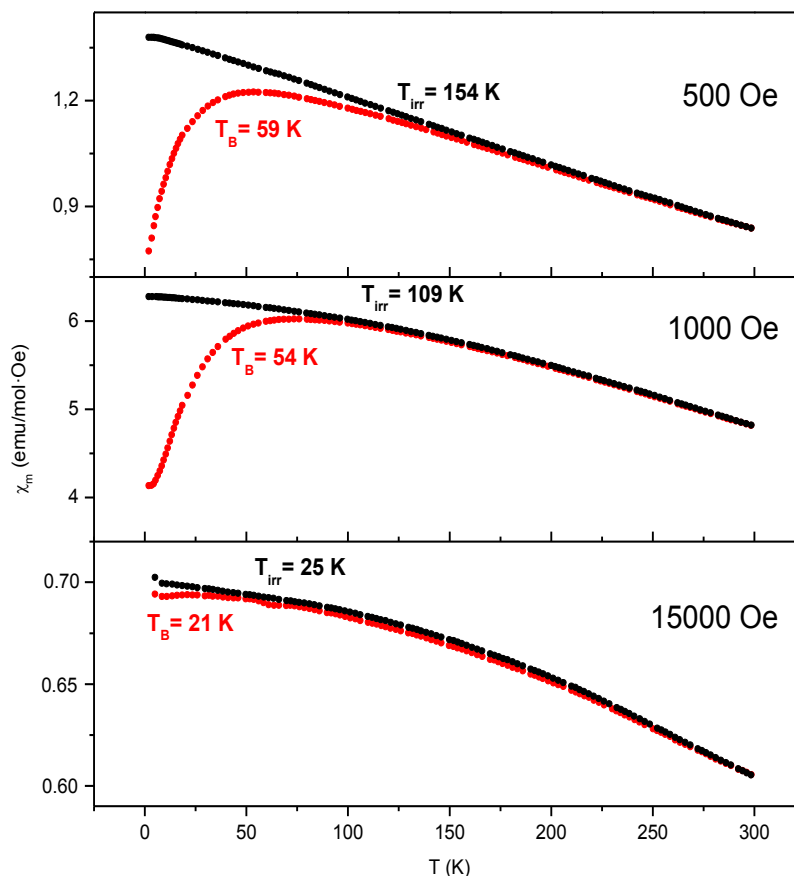


Figura 16. Curvas FC (negro) y ZFC (rojo) de muestras CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO.

Tabla 9. Parámetros magnéticos de muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO y CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO.

Muestra	d (nm)	H <sub>apl.</sub> (Oe)	T <sub>irr</sub> (K)	T <sub>B</sub> (K)
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AO	11.8(2)	50	216	206
		1000	86	52
		15000	21	5
CP-NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /AO	9.1(5)	500	154	59
		1000	109	54
		15000	25	21

Puede observarse (Figuras 15 y 16) cómo las curvas FC y ZFC coinciden a altas temperaturas, justo en ese momento el sistema se encuentra desbloqueado y el giro de momentos magnéticos está térmicamente permitido para un determinado campo

aplicado. Sin embargo, cuando la temperatura disminuye, a un determinado valor de temperatura denominado temperatura de irreversibilidad ( $T_{irr}$ ), estas curvas se separan como consecuencia del bloqueo que originan las partículas de mayor tamaño. De modo que la curva ZFC toma su valor máximo al llegar a la temperatura de bloqueo ( $T_B$ ) y a partir de aquí empieza a disminuir bruscamente por el bloqueo de la mayoría de las partículas (las que se encuentran más cercanas a la zona central de la distribución de tamaños). La diferencia entre la temperatura de bloqueo y la de irreversibilidad va a indicar el grado de polidispersidad de la muestra [26]. Una mayor diferencia entre ambas, va a implicar una mayor separación entre el ápice que marca la distribución de tamaños, regido por  $T_B$ , y las partículas de mayor tamaño, marcado por el valor de  $T_{irr}$ . Como puede verse en la Tabla 9, esto es lo que sucede en la muestra CP- $Fe_3O_4$ /AO cuando se somete a un campo de 1000 Oe y en la CP- $NiFe_2O_4$ /AO cuando se aplica un campo de 500 Oe.

Como también se observa en las Figuras 15 y 16, para todas las muestras la temperatura de bloqueo ( $T_B$ ) e irreversibilidad ( $T_{irr}$ ) se reducen al incrementarse el valor del campo aplicado. Este resultado puede explicarse si se considera que, al aplicar un campo magnético elevado, se consigue orientar mucho mejor los momentos magnéticos de cada partícula, incluso en condiciones de baja energía térmica, forzando así el desplazamiento, hacia valores inferiores, de la transición del estado desbloqueado al bloqueado [27]. Sin embargo, cuando se aplica un campo de gran magnitud, del orden de 15000 Oe, las curvas FC y ZFC prácticamente coinciden hasta valores de temperatura muy bajos, dificultándose la lectura de  $T_B$  y  $T_{irr}$ . Este fenómeno también ha sido observado y descrito por Malik y col. al estudiar muestras del óxido  $NiFe_2O_4$  sometidas a un campo de hasta 100 Oe como máximo [27], aunque no se han descrito estudios para este tipo de muestras que narren la variación de FC y ZFC a campos elevados, del orden de los 15000 Oe.

En la bibliografía existen artículos que describen resultados acordes con los que se han encontrado en el desarrollo del trabajo que aquí se recoge. Hosono y col. [28] que sintetizaron partículas de magnetita de 12 y 14 nm, para un campo aplicado de 50 Oe, determinaron temperaturas de bloqueo de 225 y 245 K, valores de  $T_B$  cercanos a los 216 K que se han encontrado en las nanopartículas de 11.8 nm que conforman la muestra CP- $Fe_3O_4$ /AO.

También en diferentes trabajos se describe el estudio de las curvas ZFC/FC para partículas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  obtenidas por coprecipitación. Galindo y col. [29] en nanopartículas de 10 nm y para un campo aplicado de 1000 Oe, determinaron una  $T_B$  de 25 K, valor que es comparable al que se obtenido para la muestra CP- $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{AO}$  al aplicar un campo de 15000 Oe y algo más bajo, en relación al de esa misma muestra medida de 1000 Oe ( $T_B = 54$  K). Esta diferencia puede explicarse considerando la distinta cristalinidad de ambas muestras o que las partículas que conforman la muestra CP- $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{AO}$  son algo más pequeñas (9.1 Å). Pulišová y col. [30] también determinaron una  $T_B$  de 23 K para partículas de 6-8 nm sometidas a un campo de 500 Oe. Este valor se encuentra dentro del rango de los obtenidos en este trabajo, aunque es ligeramente inferior por el menor tamaño de partícula encontrado en esa muestra

La Figura 17 presenta las curvas FC/ZFC de muestras CP- $\text{MFe}_2\text{O}_4$  que se realizaron aplicando un campo de 1000 Oe. En la Tabla 10 se muestran los parámetros magnéticos que se extraen de estas representaciones, los tamaños medios de partícula determinados por TEM y las constantes de anisotropía  $K_{\text{ef}}$  de las muestras, calculadas a partir de la ecuación [6] que se incluye en el capítulo 1.

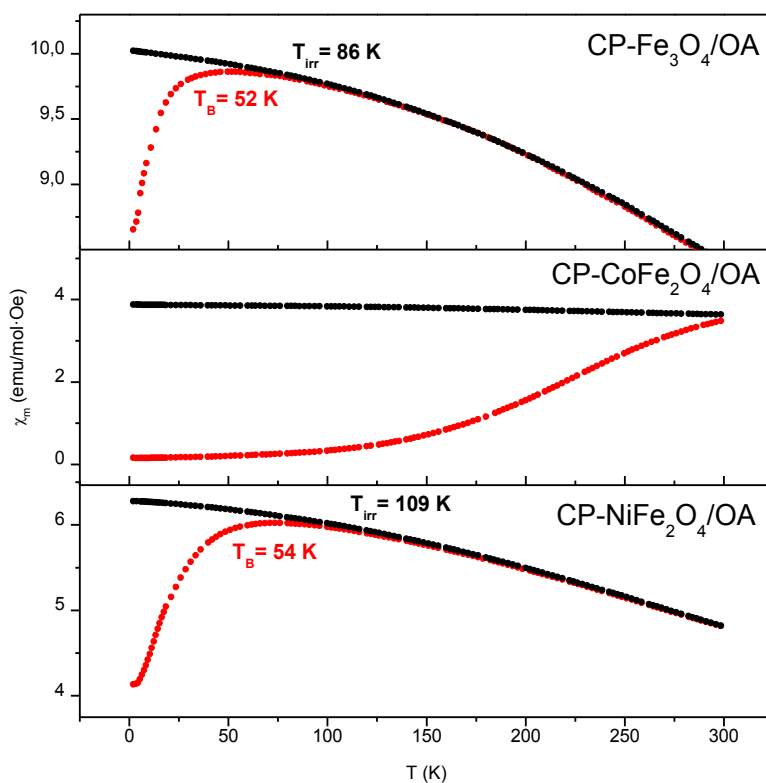


Figura 17. Curvas FC (negro) y ZFC (rojo) de muestras CP- $\text{MFe}_2\text{O}_4/\text{AO}$ .

Tabla 10. Parámetros magnéticos de muestras CP-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO.

Muestra	d (nm)	H <sub>ap</sub> (Oe)	T <sub>irr</sub> (K)	T <sub>B</sub> (K)	K <sub>ef</sub> × 10 <sup>5</sup> (erg/cm <sup>3</sup> )
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AO	11.8(2)	1000	86	52	-1.09
CP-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /AO	13.3(3)	1000	> 300	> 300	> 4.40
CP-NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /AO	9.1(5)	1000	109	54	-2.47

Para las muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO y CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO se observan (Tabla 10) valores de temperatura de bloqueo por debajo de los 60 K, muy inferiores a la temperatura ambiente. A esas temperaturas los momentos magnéticos de cada partícula se van a encontrar desbloqueados por lo que, a temperatura ambiente, las muestras tendrán un comportamiento prácticamente superparamagnético, lo que también se había evidenciado al analizar la variación de la magnetización M con el campo H (Figura 12). A diferencia, una temperatura de bloqueo y de irreversibilidad elevadas (superior a los 300 K) se aprecia para la muestra CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO, por lo que, a temperatura ambiente, existirá una número de partículas elevado en un estado bloqueado, esta característica es típica de un material ferro/ferrimagnético.

Comparando en la Tabla 10 la diferencia existente entre la temperatura de bloqueo y la de irreversibilidad de las muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO y CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO, se observa una mayor diferencia de estos valores en la de ferrita níquel, poniendo así de manifiesto una distribución de tamaños algo más ancha, acorde con los resultados determinados por TEM. Por otra parte, cabe indicar que en nanopartículas de ferrita sintetizadas por coprecipitación de tamaños semejantes, varios autores han encontrado valores de T<sub>B</sub> y T<sub>irr</sub> de órdenes de magnitud semejantes a los recogidos en la Tabla 10 para la muestra CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO [31, 32].

Como se ha indicado en el apartado 1.2.2 de esta memoria, el diferente comportamiento magnético de la muestra CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO y el encontrado en las CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO y CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO está íntimamente relacionado con el valor de la constante de anisotropía. Como puede observarse en la Tabla 10, la constante de anisotropía calculada para la muestra CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO (-2.47·10<sup>5</sup> erg/cm<sup>3</sup>) es de un orden semejante a la del óxido NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (-0.68·10<sup>5</sup> erg/cm<sup>3</sup>) y la de la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO (-1.09·10<sup>5</sup>

$\text{erg/cm}^3$ ) es del mismo orden que la del óxido  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $-1.2 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$ ). Comparando valores, se observa que la de la muestra CP- $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{AO}$  es ligeramente superior a la de la CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AO}$  y, por este motivo, su temperatura de bloqueo también es algo más elevada. Por su parte, la muestra CP- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AO}$  presenta una  $T_B$  superior a los 300 K, por lo que, a partir de las representaciones de la Figura 17, sólo es posible realizar una estimación del valor de la constante de anisotropía y ello conduce a un valor  $> 4.4 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$ , próximo al orden del valor teórico encontrado en el óxido  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ( $1.8 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ ), lo que indica que la temperatura de bloqueo también va a ser superior [33].

En la bibliografía se recogen valores semejantes a los hallados en esta investigación. Bickford [34] al sintetizar monocristales de magnetita, determinó una constante de anisotropía de  $-1.1 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$ , valor acorde con el calculado para la muestra CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AO}$ . Yoon y col. en partículas de ferrita de cobalto de 7 nm obtenidas por coprecipitación determinaron un valor para la constante de anisotropía de  $6 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$  [35], también este valor es comparable a la estimación realizada para la muestra CP- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AO}$ , a partir de las curvas de FC/ZFC mostradas en la Figura 17. Anh y col. [36] describen la obtención de nanopartículas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  por autocombustión de 15 nm y determinan una constante de anisotropía de  $-1.3 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$ , valor próximo al que se ha determinado en la muestra CP- $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{AO}$ .

#### **5.1.4.2. Muestras $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ y $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .**

En las Figuras 18 y 19 se presenta una comparativa de las curvas FC y ZFC de muestras  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  que fueron obtenidas por métodos diferentes y medidas a diferentes valores del campo aplicado. En la Tabla 11 se muestran los parámetros magnéticos determinados a partir de estas representaciones junto con los tamaños medios de partícula medidos en las imágenes de TEM.

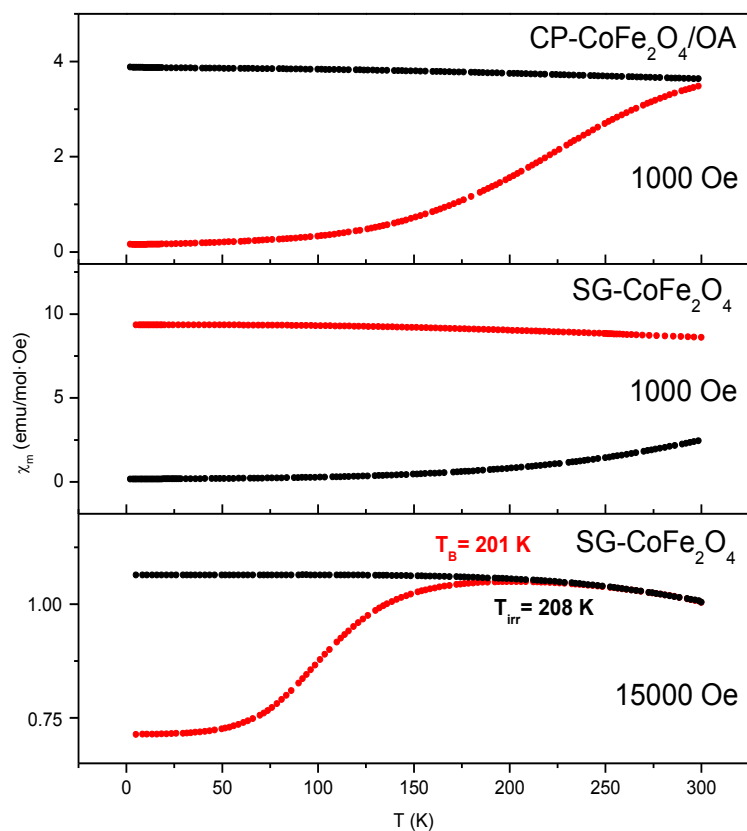


Figura 18. Curvas FC (negro) y ZFC (rojo) de muestras CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO y SG-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

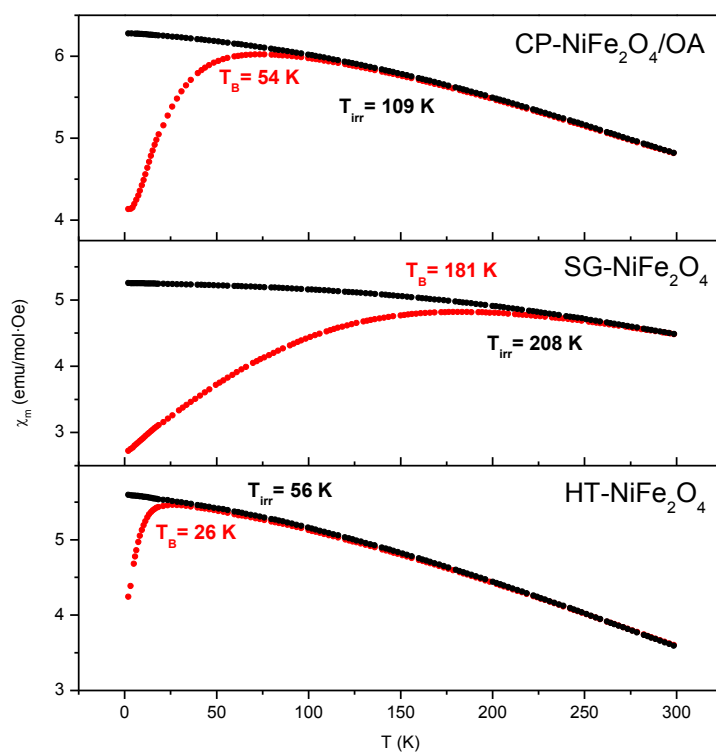


Figura 19. Curvas FC (negro) y ZFC (rojo) de muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



Tabla 11. Parámetros magnéticos de muestras basadas en  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

Muestra	d (nm)	$H_{\text{ap}}$ (Oe)	$T_{\text{irr}}$ (K)	$T_B$ (K)
CP- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AO}$	13.3(3)	1000	> 300	> 300
SG- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$	14.2(2)	1000	>> 300	>> 300
		15000	208	201
CP- $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{AO}$	9.1(5)	1000	109	54
SG- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$	12.4(2)	1000	208	181
HT- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$	6.60(9)	1000	56	26

En buen acuerdo con los datos que se extrajeron de las gráficas de la variación de la magnetización  $M$  con el campo  $H$  (Figura 14b), en la Figura 18 y en la Tabla 11 puede apreciarse un incremento de la temperatura de bloqueo y de irreversibilidad cuando la muestra se sintetiza por sol-gel. Para un campo aplicado de 1000 Oe, la temperatura de bloqueo de la muestra CP- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AO}$  es cercana a los 300 K. En cambio, para la muestra SG- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AO}$  esta temperatura se incrementa, no resultando apreciable esta temperatura en la gráfica de la variación de la susceptibilidad molar con la temperatura. Por este motivo, la misma medida se realizó a un campo más elevado de 15000 Oe ya que, como bien demuestran Malik y col. [27], al incrementar el valor del campo aplicado, se consigue reducir la  $T_B$ . Se obtuvo así un valor de  $T_B$  de 201 K y de  $T_{\text{irr}}$  de 208 K. Esta pequeña diferencia parece encontrarse ligada a la existencia de una estrecha distribución del tamaño medio de partícula, algo que se ha evidenciado a partir de las imágenes de TEM [26].

En la bibliografía se encuentran resultados semejantes a los encontrados ya que Sajjia y col. [37], que preparan por sol-gel partículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  de tamaño inferior a los 15 nm, en medidas realizadas a 500 Oe encuentran una temperatura de bloqueo  $T_B$  que supera ampliamente los 300 K.

En la Figura 19 y en la Tabla 11 puede, asimismo, observarse una diferencia entre la temperatura de bloqueo de la muestra SG- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  y la de las CP- $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{AO}$  y HT- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Esta diferencia puede explicarse considerando que la mayor  $T_B$  de la muestra SG- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  es acorde con el valor más alto de su campo coercitivo (ver Figura

14c y Tabla 7) y con el mayor tamaño de partícula encontrado por TEM, mientras que la muestra HT-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> presenta la menor temperatura de bloqueo, en buen acuerdo con el menor tamaño de partícula encontrado en las imágenes de microscopía y con el menor valor de campo coercitivo determinado. Malik y col. [27] ha descrito la obtención de nanopartículas de 6-9 nm por sol-gel, determinando una T<sub>B</sub> de 150 K, próxima al valor encontrado en este trabajo. Así mismo, el valor de T<sub>B</sub> para la muestra HT-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> es comparable al obtenido por Tiano y col. [38] (29 K) para nanopartículas de 3 nm de diámetro.

Si se atiende a los valores de la temperatura de irreversibilidad determinados (Tabla 11), en la muestra CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO se encuentra una mayor diferencia entre este valor y su respectiva T<sub>B</sub>, lo que se justifica en base a la ancha distribución de tamaños de partícula encontrada por TEM.

## **5.2. Estudio del efecto del surfactante en núcleos magnéticos MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con M = Fe, Co o Ni que se sintetizan por coprecipitación.**

### **5.2.1. Difracción de Rayos X.**

En la Figura 20 se presentan los diagramas de DRX de muestras de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> preparadas por coprecipitación y con adición de diferentes surfactantes en el medio de reacción (ácido oleico AO, aceites de oliva comerciales de la misma marca con distinto grado de acidez (0.2° ó 1.0°), dodecilsulfato sódico SDS y alcohol polivinílico (PVA). Pueden apreciarse máximos de difracción que pueden indexarse en base a una simetría cúbica de grupo espacial Fd $\bar{3}$ m con Z = 8, compatible con la estructura tipo espinela inversa característica del óxido Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS n° 82-1533) y no se observan máximos de difracción adicionales correspondientes a impurezas del tipo  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los máximos más intensos se visualizan en el perfil de DRX de la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/O2, mientras que los menos intensos en el de la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PVA.

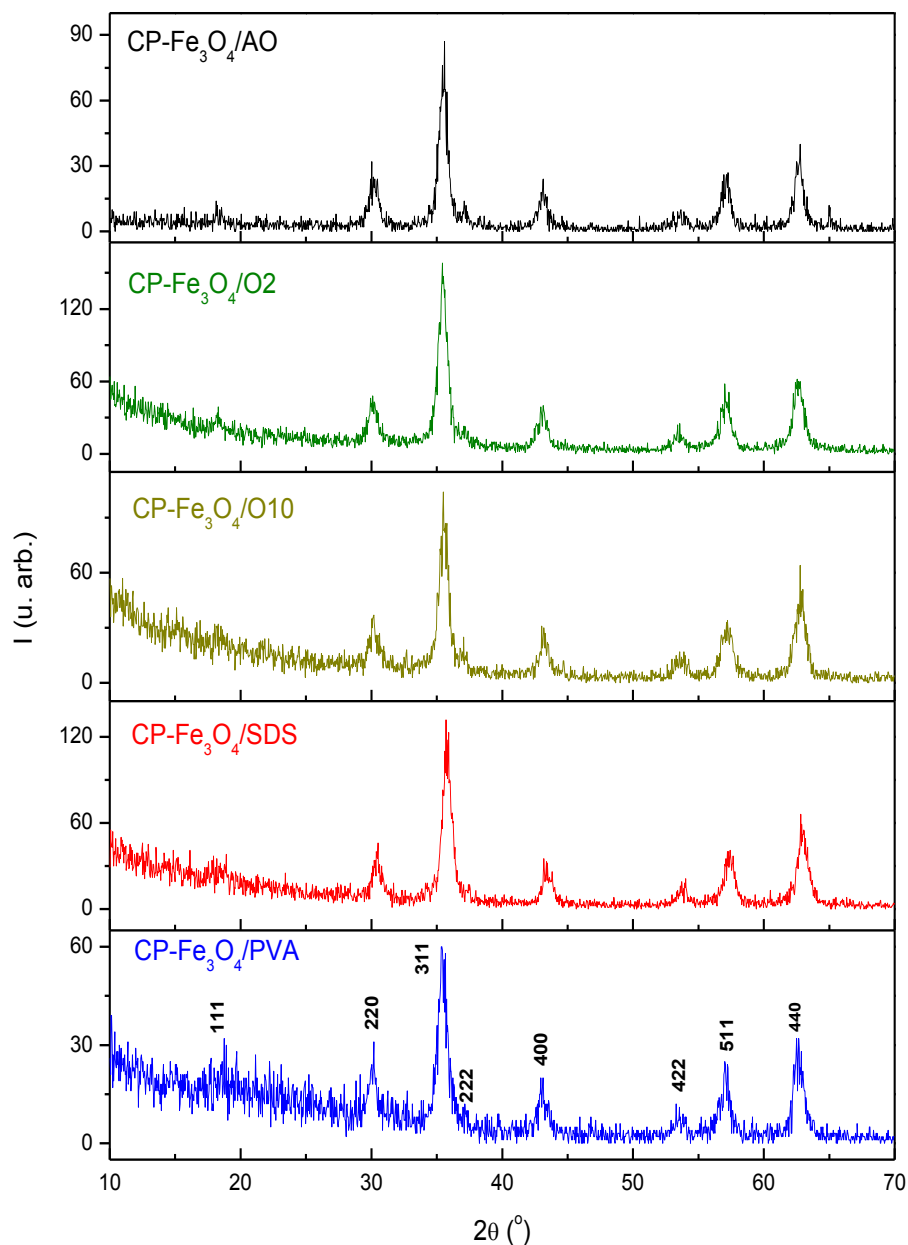


Figura 20. Perfiles de DRX de muestras de CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/surfactante.

En la Tabla 12 se resumen los parámetros cristalográficos determinados a partir de las reflexiones visualizadas en los difractogramas de la Figura 20. También se incluye el tamaño medio del dominio cristalino determinado por consideración de los máximos de difracción y haciendo uso de la ecuación de Debye-Scherrer.

Tabla 12. Parámetros de red, volúmenes de celda y tamaño medio del dominio cristalino de muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/surfactante.

Muestra	a (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	D <sub>hkl</sub> (nm)
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AO	8.383(3)	589.0(9)	11.1(4)
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /O2	8.394 (5)	591.5(7)	9.8(4)
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /O10	8.375(2)	587.5(4)	10.0(2)
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SDS	8.341(1)	580.3(3)	10.8(7)
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PVA	8.394(4)	591.4(5)	9.4(6)
Valor bibliográfico [3]	8.3941	591.46	

En la Tabla 12 puede observarse cómo los parámetros de red determinados en todas las muestras, en general, son acordes con el valor bibliográfico (8.3941 Å). Sin embargo, en relación a esta tendencia, constituye una excepción el parámetro de red determinado para la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SDS, que es algo más bajo ( $a = 8.341$  Å). Este resultado podría indicar la existencia de un cierto porcentaje de la fase maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en esa muestra.

Los valores de tamaño del dominio cristalino mostrados en la Tabla 12, comprendidos entre los 9.4 y los 11.1 nm, confirman el carácter nanocristalino de las partículas que conforman todas las muestras obtenidas, encontrándose partículas de mayor tamaño en la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO y más pequeñas en la CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PVA.

En la Figura 21 se presentan los diagramas de DRX de muestras de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtenidas por coprecipitación y con adición de ácido oleico o de aceites de oliva comerciales de distinto grado de acidez (0.2° ó 1.0°). También aquí se visualizan reflexiones propias de la estructura tipo espinela inversa de simetría cúbica y grupo espacial Fd $\bar{3}$ m.

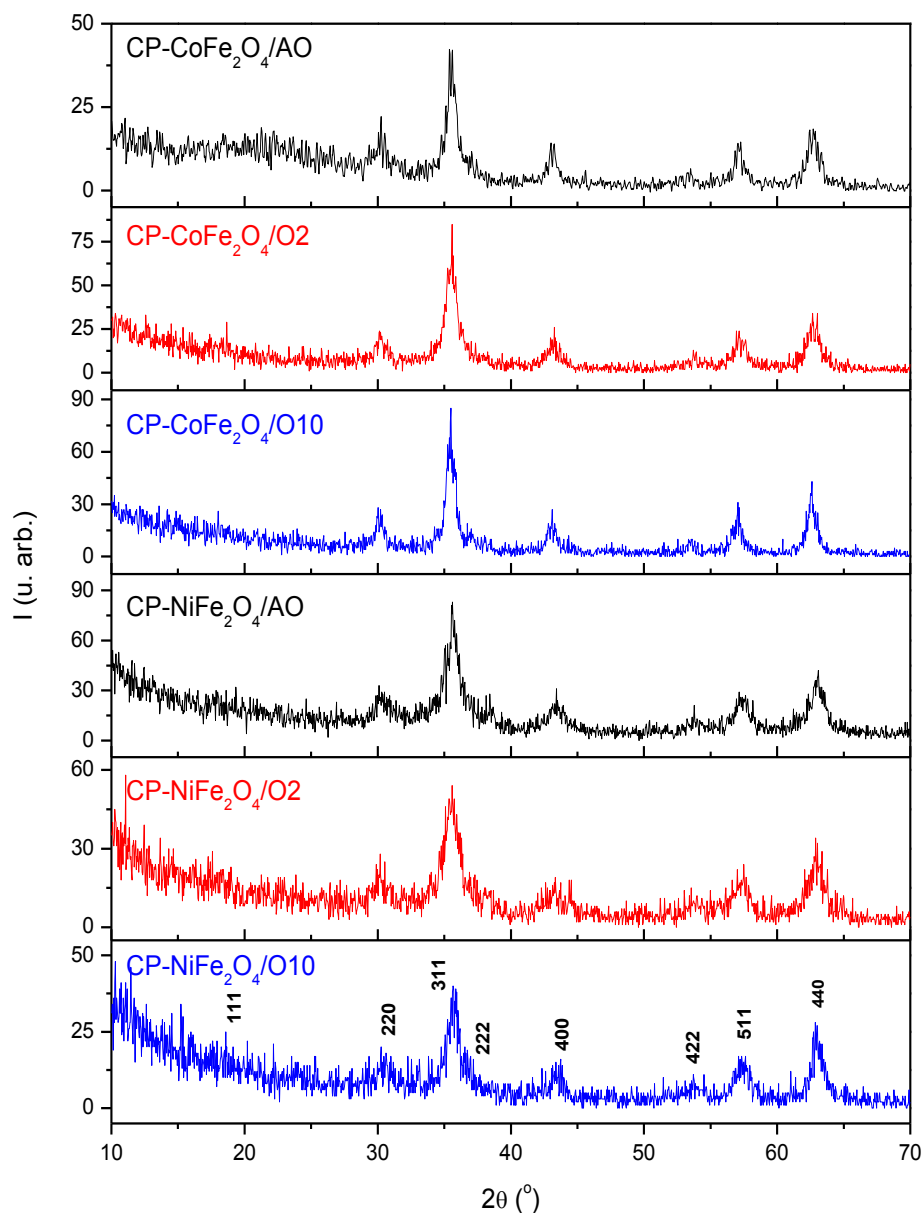


Figura 21. Perfiles de DRX de muestras CP-(Co/Ni)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/surfactante.

Al igual que se ha observado en los difractogramas de la Figura 20, en la Figura 21 se visualiza que la adición de aceites de oliva propicia la presencia de reflexiones poco intensas.

En la Tabla 13 se resumen los parámetros cristalográficos determinados a partir de las reflexiones presentes en los difractogramas de la Figura 21 y el tamaño medio del

dominio cristalino obtenidos por consideración de los máximos de DRX y empleando la ecuación de Debye-Scherrer.

Tabla 13. Parámetros de red, volúmenes de celda y tamaño medio del dominio cristalino de muestras CP-(Co/Ni)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/surfactante.

Muestra	a (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	D <sub>hkl</sub> (nm)
CP-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /AO	8.379(4)	588.3(6)	13.4(5)
CP-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /O2	8.376(2)	587.6(8)	8.2(4)
CP-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /O10	8.385(3)	589.5(6)	10.3(7)
Valor bibliográfico [4]	8.3860	589.75	
CP-NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /AO	8.343(2)	580.7(7)	8.6(3)
CP-NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /O2	8.343(4)	580.8(9)	5.9(5)
CP-NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /O10	8.331(6)	578.3(7)	6.9(3)
Valor bibliográfico [5]	8.3370	581.99	

En la Tabla 13 puede observarse el buen acuerdo de los parámetros de red determinados con los valores bibliográficos. Si se analiza el valor del tamaño medio del dominio cristalino, se aprecia en todos los casos un polvo conformado por partículas de pequeño tamaño, lo que se hace más evidente en muestras CP-(Co/Ni)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> que se preparan con adición de aceites comerciales y, más concretamente, en las de ferrita de níquel (6.9 nm y 5.9 nm).

### 5.2.2. Espectroscopia infrarroja.

En la Figura 22 se exponen los espectros de infrarrojo de las muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/surfactante. A modo de comparativa, se incluyen también los espectros de los diferentes surfactantes.

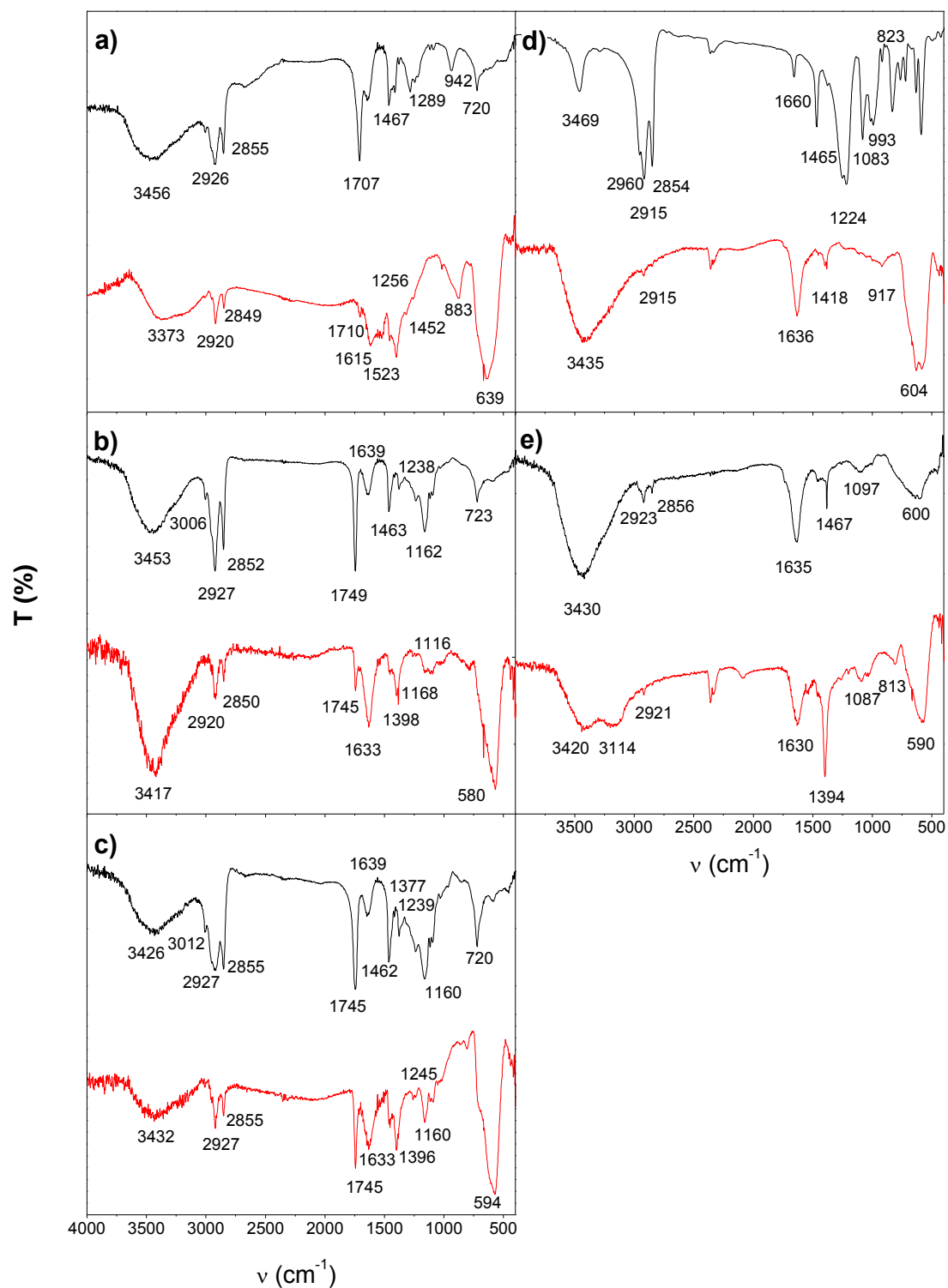


Figura 22. Espectros IR de los surfactantes adicionados en cada caso (negro) y de las muestras (rojo): y CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO (a), CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> (b), CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/O10 (c), CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SDS (d) y CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PVA (e).

Todos los espectros mostrados en la Figura 22 revelan bandas semejantes que señalan la presencia de ciertos grupos orgánicos. Las bandas que aparecen a  $720\text{ cm}^{-1}$ ,  $1460\text{ cm}^{-1}$ ,  $1650\text{ cm}^{-1}$  y entre  $2920\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ , de forma respectiva, se pueden atribuir: al modo de balanceo o *rocking* del grupo  $\text{CH}_2$ , a la tensión de los enlaces C-C, a la flexión de los grupos O-H del agua adsorbida en superficie y a las tensiones asimétrica y simétrica del grupo  $\text{CH}_2$ . También se distingue una banda a unos  $3000\text{ cm}^{-1}$  asignable a la vibración de los grupos metilo y otra ancha en el entorno de los  $3450\text{ cm}^{-1}$  que puede ser asignada a los grupos hidroxilo libres [39].

Otras bandas visualizadas en estos espectros son características de cada uno de los surfactantes. En el ácido oleico AO (Figura 22a), la banda observada a  $1707\text{ cm}^{-1}$  se corresponde con la de tensión del grupo carboxilo ( $-\text{COOH}$ ), la señal a  $1289\text{ cm}^{-1}$  puede atribuirse a la tensión del enlace C-O y la banda  $942\text{ cm}^{-1}$  es asignable a la deformación fuera del plano del grupo hidroxilo del ácido [40]. Los dos aceites de oliva utilizados (O2 y O10) exhiben un espectro de infrarrojo (Figuras 22b y c) bastante semejante al del ácido oleico, aunque la principal diferencia radica en la banda observada en el entorno de los  $1745\text{ cm}^{-1}$  que es característica de los grupos éster presentes en estos aceites [39]. En el espectro del dodecilsulfato sódico SDS (Figura 22d) se aprecian las bandas características de los grupos sulfato  $\text{SO}_4^{2-}$  a valores de frecuencias de  $1224$  y  $1083\text{ cm}^{-1}$ , perfectamente asignables a las vibraciones de los enlaces S=O. También se visualizan dos bandas centradas a  $993$  y  $823\text{ cm}^{-1}$  que son características de la tensión del enlace S-O [29, 41]. Finalmente, en el espectro del alcohol polivinílico PVA (Figura 22e) pueden observarse un par de bandas en el entorno de los  $1100\text{ cm}^{-1}$  que pueden asignarse a las vibraciones de los enlaces C-O-C [42, 43].

Cuando se comparan los espectros de infrarrojo de las muestras CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /surfactante (Figura 22), se pueden visualizar algunas diferencias con respecto a los ya comentados de los surfactantes. Como principal diferencia, en todos los espectros se hacen visible dos bandas entre los  $600$  y  $400\text{ cm}^{-1}$ , asignables a las tensiones de los enlaces M-O de los cationes metálicos, que en la estructura tipo espinela inversa se localizan en posiciones tetraédricas ( $\sim 600\text{ cm}^{-1}$ ) y octaédricas ( $\sim 400\text{ cm}^{-1}$ ) [44]. Cabe indicar que, en la investigación realizada, la visualización nítida de esta segunda banda se ha visto dificultada, al resultar coincidente con la zona límite del rango de las medidas realizadas. En los espectros de las muestras CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /surfactante también se observan las bandas características de los surfactantes, aunque estas bandas se encuentran algo



desplazadas, lo que podría indicar una posible interacción núcleo-surfactante. Y en este sentido, en todos los espectros se aprecia el desplazamiento de la banda de flexión O-H que, de  $1640\text{ cm}^{-1}$ , pasa a  $1630\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente. Dicho desplazamiento puede indicar la coordinación de los surfactantes con el núcleo magnético a través de enlaces de hidrógeno. Por otra parte, en el espectro de la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO (Figura 22a) las nuevas bandas, visibles a  $1452\text{ cm}^{-1}$  y a  $1523\text{ cm}^{-1}$ , pueden asignarse a las tensiones simétrica y asimétrica del grupo carboxilato ( $-\text{COO}^-$ ) que parece coordinarse a la superficie de la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [45, 46]. También en el espectro de la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SDS (Figura 22d) se exhibe una disminución de la intensidad de las bandas principales del grupo sulfato, mientras que en el espectro de la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PVA (Figura 22e), se visualiza una banda ancha aproximadamente a  $3120\text{ cm}^{-1}$  que puede estar relacionada con el número elevado de grupos hidroxilo coordinados a la superficie [47].

En la Figura 23 se presentan los espectros de infrarrojo de muestras CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizadas con adición de ácido oleico o de los diferentes aceites.

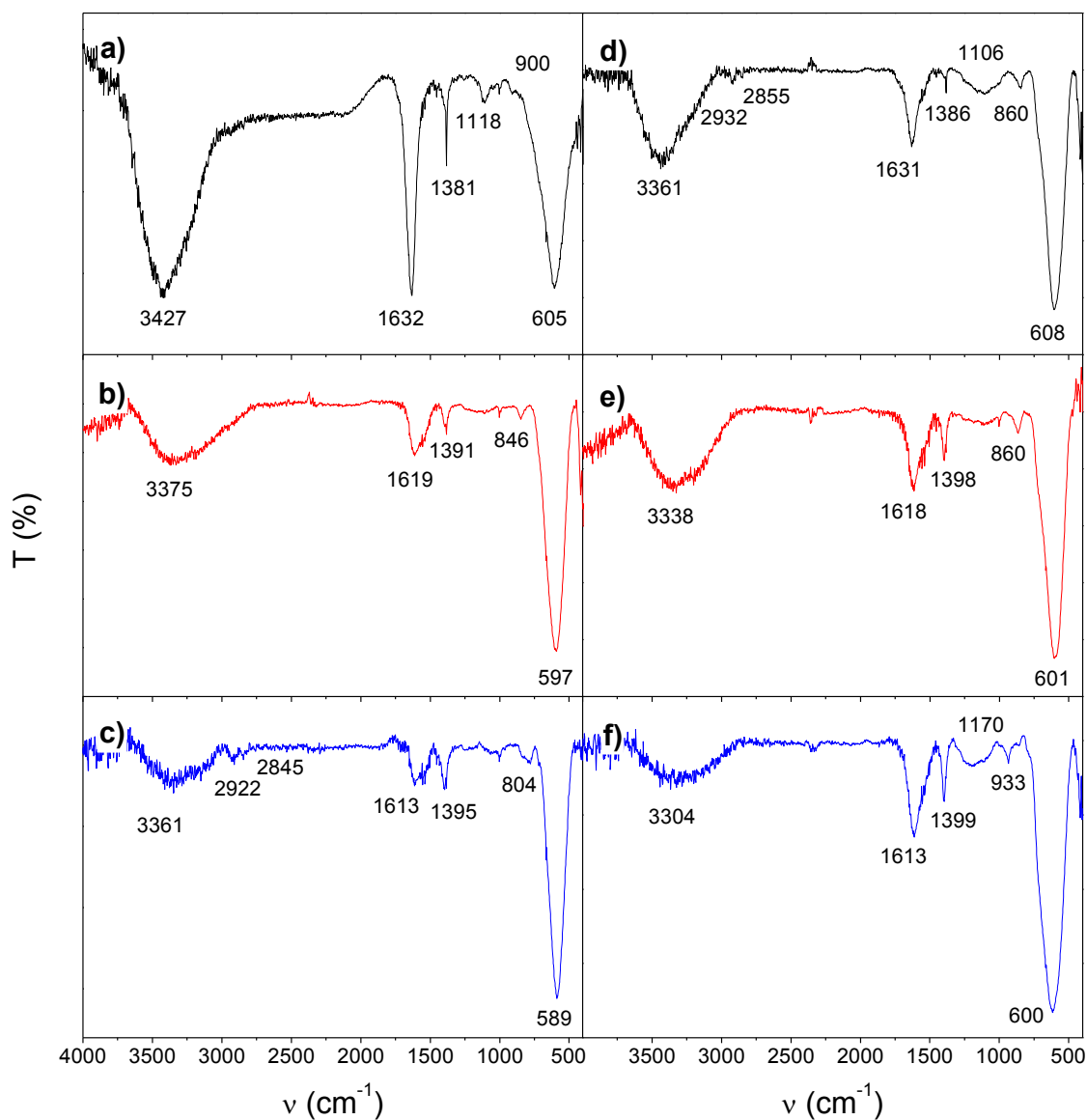


Figura 23. Espectros IR de las muestras: CP- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AO}$  (a), CP-  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{O}_2$  (b), CP-  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{O}_{10}$  (c), CP- $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{AO}$  (d), CP-  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{O}_2$  (e) y CP-  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{O}_{10}$  (f).

La banda claramente perceptible en todos en los espectros de infrarrojo de la Figura 23, y que es común en todos ellos, se corresponde con la de tensión del enlace M-O presente en las espinelas [44]. En el espectro de las muestras CP- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{surfactante}$ , esta banda se observa a menores frecuencias que en el de sus análogas CP- $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{surfactante}$ , y esto sucede con independencia del surfactante que se ha utilizado. Este desplazamiento está relacionado con el valor de la distancia de enlace M-O,

correspondiente a los cationes metálicos que, en la estructura tipo espinela inversa, se localizan en posiciones tetraédricas. Un mayor valor de la distancia de enlace M-O está relacionado con una constante de fuerza menor y ello supone un desplazamiento de la banda presente en el espectro de infrarrojo hacia menores frecuencias [26]. Tomando en consideración los valores que se han determinado en los refinamientos Rietveld de la muestra CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO, la distancia de enlace M-O correspondiente a posiciones tetraédricas es de 1.883 Å, superior a la que se ha determinado para su análoga de níquel M-O, de 1.846 Å. Este hecho resultado justifica que las bandas de tensión del enlace M-O, en todos los espectros de muestras CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ surfactante se aprecien a menores valores de frecuencia.

En la Figura 23 también pueden apreciarse bandas características de grupos hidroxilos: una señal ancha visible a valores superiores a los 3000 cm<sup>-1</sup> que puede ser asignada a la tensión del enlace O-H y otra en el entorno de los 1625 cm<sup>-1</sup> perfectamente asignable a la de flexión del enlace O-H. La banda aguda, pero de baja intensidad, por debajo de 1400 cm<sup>-1</sup> puede asignarse a la flexión de los grupos CH<sub>2</sub> de las cadenas alifáticas. Estos restos orgánicos también llevan asociada una banda en torno a 900 cm<sup>-1</sup> que puede ser atribuida a la tensión del enlace C-C. Se observa también una banda entre 1100 cm<sup>-1</sup> y 1300 cm<sup>-1</sup> que no resulta perceptible en todos los espectros y que puede asignarse a las tensiones de los enlaces C-O de los surfactantes.

Comparando los espectros de infrarrojo de las Figuras 22 y 23, se puede observar una menor intensidad de las bandas que se asignan a los surfactantes, lo que puede explicarse considerando que, los porcentajes de materia orgánica asociados a los núcleos magnéticos de ferrita de cobalto y de níquel, fuesen mucho más bajos. Esta justificación sería acorde con el hecho de que, al haber sometido esas muestras a un segundo tratamiento térmico para su obtención, se hubiera favorecido la pérdida de materia orgánica.

### **5.2.3. Análisis termogravimétrico.**

La Figura 24 presenta los diagramas análisis termogravimétrico (ATG) de muestras de CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/surfactante y en la Tabla 14 se recogen las pérdidas de peso determinadas para cada muestra, una vez considerada la pérdida de agua.

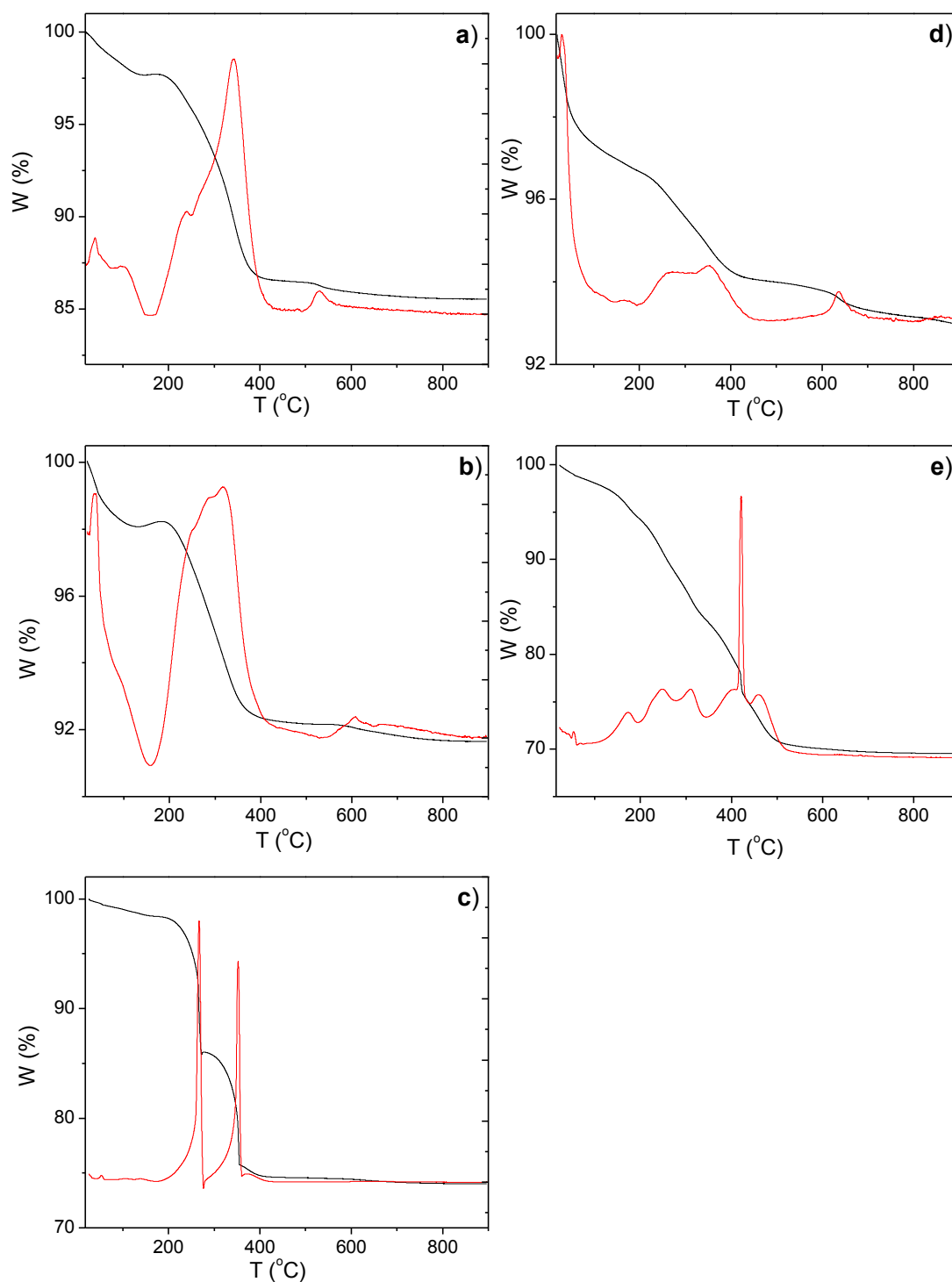


Figura 24. Pérdida de peso (negro) y su derivada (rojo) para muestras:  
CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO (a), CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> (b), CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/O<sub>10</sub> (c), CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SDS (d)  
y CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PVA (e).

Tabla 14. Pérdidas de peso determinadas en muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/surfactante.

Muestra	m <sub>pérdida</sub> (%)
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AO	12.14
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /O2	6.54
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /O10	18.21
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SDS	3.64
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PVA	24.78

En la Figura 24 puede observarse que, por debajo de 150°C, todas las muestras presentan una pérdida de peso que se corresponde con el del agua adsorbida en superficie. Como los surfactantes son compuestos orgánicos, en todos los casos, las pérdidas de peso más grandes se producen entre los 200 y los 450°C.

En el diagrama de ATG de la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO (Figura 24a) se aprecia una señal ancha entre 200 y 400°C que se corresponde con una pérdida de peso de un 12.14%, perfectamente atribuible a la descomposición del ácido oleico. En la representación de la derivada se pueden distinguir dos máximos: uno a 239°C que es próximo al punto de ebullición del ácido oleico (195°C/1.2 mmHg) y que puede indicar la presencia de una fracción de ácido oleico libre y un segundo máximo mucho más grande que aparece a 340°C y que puede estar relacionado con la descomposición del ácido graso ligado a la superficie del Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [48].

La muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/O2 presenta un perfil de la derivada de ATG (Figura 24b) muy semejante al descrito para la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO. Sin embargo, en este caso los máximos no se pueden resolver bien, ya que en esa zona se solapa la descomposición de los triglicéridos [49, 50] presentes en esos ácidos grasos, con la calcinación de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) [51]. La pérdida de peso medible es muy baja, de un 6.54%.

En el perfil de la derivada de ATG de la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/O10 (Figura 24c) sí que se observan los máximos a 267 y 350°C, siendo en este caso la pérdida de peso de un 18.21%, ligeramente superior a la determinada en la muestra que contiene ácido oleico como surfactante.

La gráfica de ATG de la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SDS (Figura 24d) presenta una pérdida de peso continua en todo el rango de temperaturas analizado. Para esta muestra no se dan

variaciones bruscas de peso, si se considera las ligeras variaciones de su derivada. A destacar, la pérdida entre 200 y 400°C, justificable en base a la degradación de la cadena orgánica del surfactante, en buen acuerdo con lo descrito por Ramimoghadam y col [52]. La otra pérdida encontrada a partir de los 600°C, ha sido descrita, en algunos sulfatos, como debida a un proceso de desulfuración [53].

En la gráfica de ATG de la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PVA (Figura 24e) se observa una pérdida de peso de un 24.78%, entre 200 y 500°C, que se puede atribuir a la deshidratación de los grupos hidroxilo y a la posterior degradación del alcohol polivinílico con liberación de CO<sub>2</sub> [54].

Atendiendo a los porcentajes reflejados en la Tabla 14, se observa que el mayor contenido en materia orgánica se encuentra en la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PVA, lo que puede explicarse al tener en cuenta la longitud de las cadenas poliméricas y el elevado número de grupos funcionales presentes en el alcohol polivinílico, con posibilidad de interactuar con la superficie del núcleo magnético. Contrariamente, la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SDS presenta el menor contenido en materia orgánica, resultado que, a priori, puede indicar una baja coordinación del SDS en el entorno del núcleo de óxido de hierro.

#### **5.2.4. Microscopía electrónica de transmisión.**

En la Figura 25 se presentan las imágenes de TEM de muestras CP-Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/surfactante y las distribuciones de tamaño de partícula determinadas después de la medida de más de 80 partículas en cada imagen. Estas micrografías permiten confirmar el tamaño nanométrico de las partículas constitutivas de los polvos sintetizados. En todas las imágenes, las distribuciones de tamaño muestran tamaños medios de partícula equivalentes, a los que se han calculado a partir de los datos de difracción de rayos X. Se encuentran nanopartículas de mayor tamaño en la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO (11.8 nm), tamaños semejantes en las CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/O10 y CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SDS (10.5 y 10.4 nm) y más pequeñas en las CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/O2 y CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PVA (9.6 y 9.4 nm).

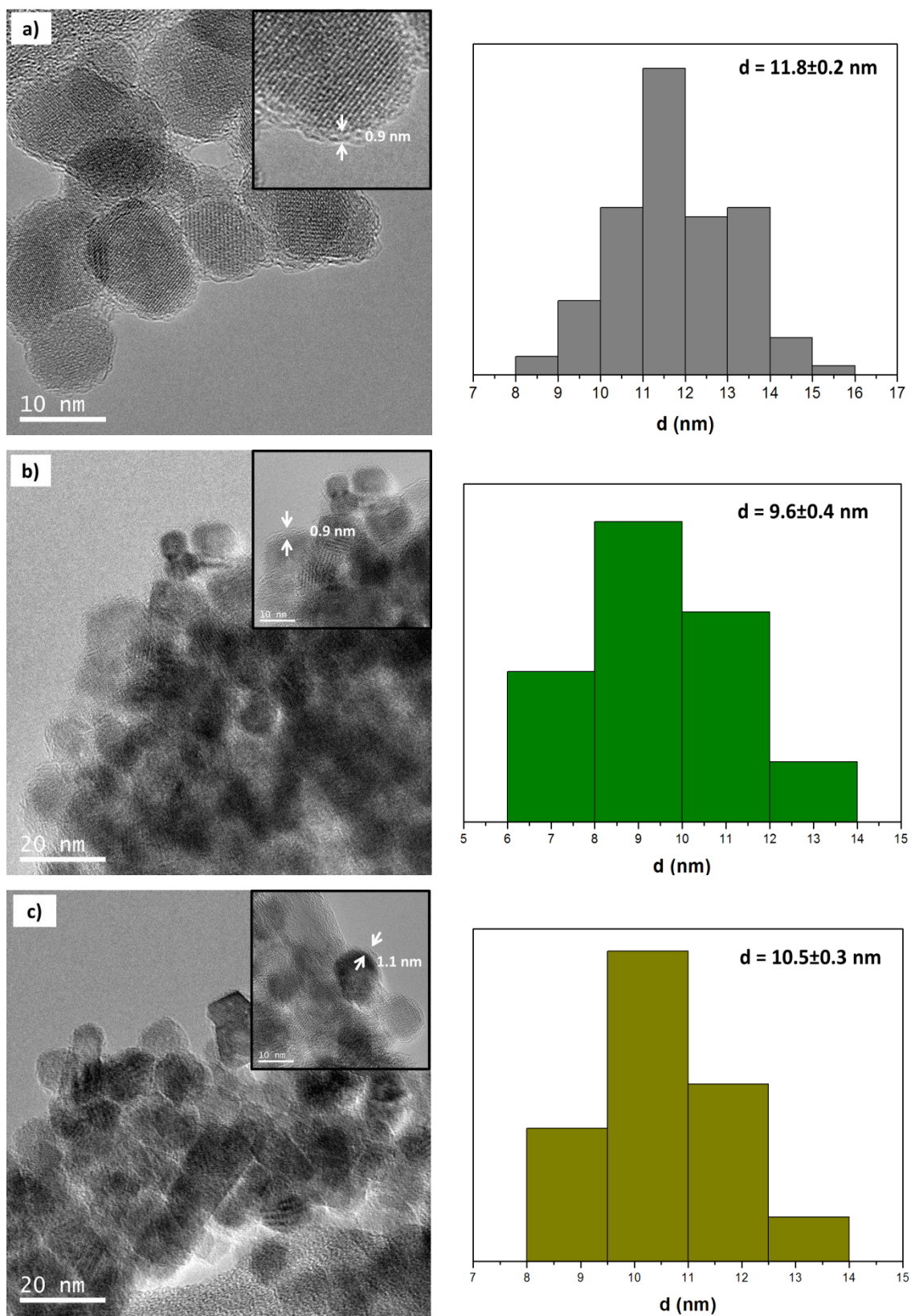


Figura 25. Imágenes TEM y distribuciones de tamaño de partícula para muestras: CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO (a), CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> (b), CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/O<sub>10</sub> (c).

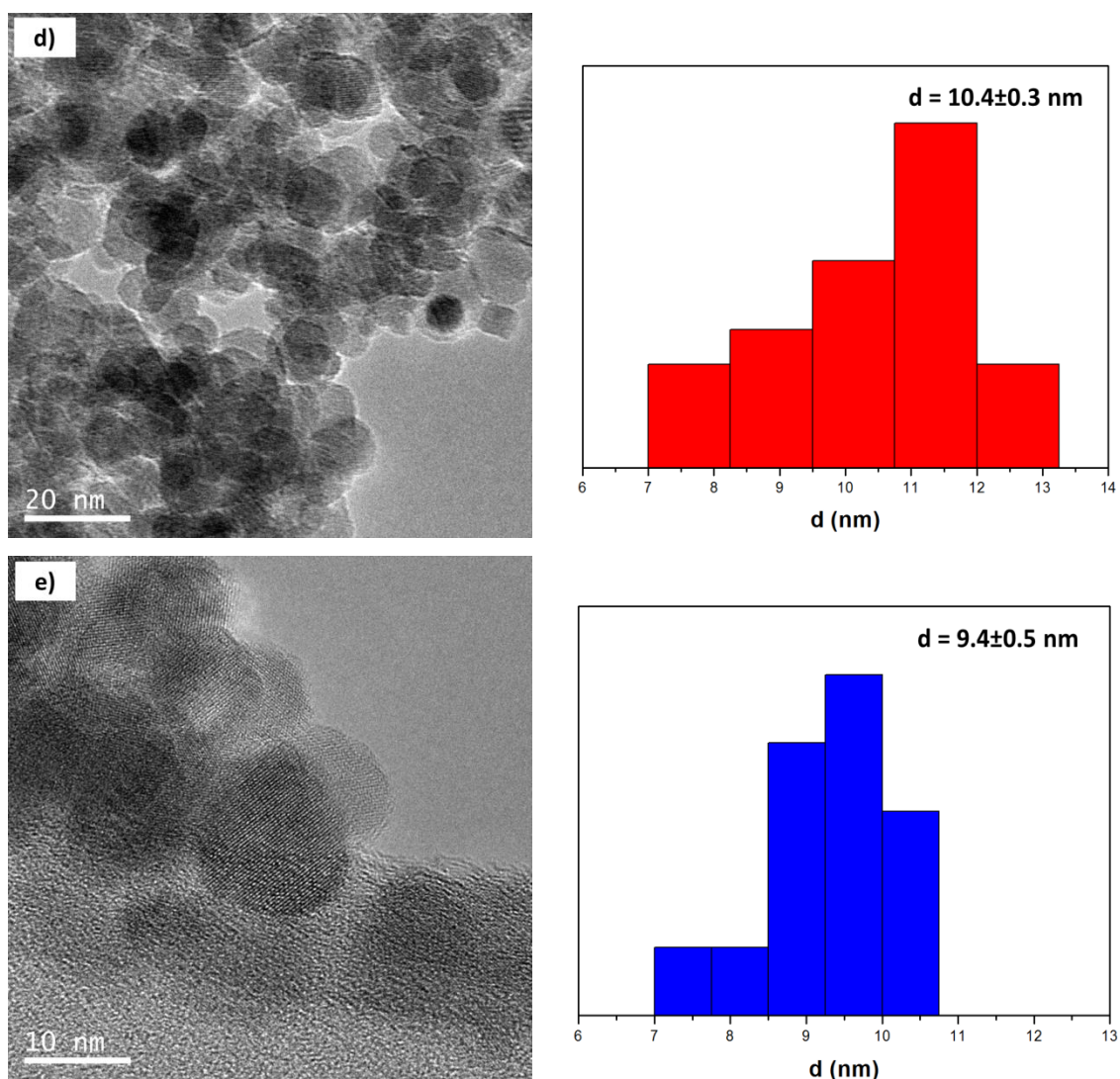


Figura 25 continuación. Imágenes TEM y distribuciones de tamaño de partícula para muestras: CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SDS (d) y CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PVA (e).

Así mismo, es de destacar el menor grado de agregación de las partículas encontrado en la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO (Figura 25a). Además, en las imágenes de los polvos CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO, CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/O2 y CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/O10 (Figuras 25a, b y c) se observa una capa delgada de material amorfo en el entorno de las partículas que puede ser asignada a los ácidos grasos presentes en la superficie de las partículas. Esta película no se aprecia en las micrografías de las muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SDS y CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PVA (Figuras 25d y e). Esta evidencia en la imagen de la Figura 25d, es acorde con el bajo porcentaje de materia orgánica que se ha determinado en la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SDS, a partir de los



diagramas de ATG. Tampoco se visualiza esa capa de material amorfo en la imagen de la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PVA (Figura 25e), aunque sí que existen zonas en las que sólo existe material amorfo y las nanopartículas magnéticas parecen estar embebidas, lo que está en buen acuerdo con el alto porcentaje de materia orgánica determinado al analizar los diagramas de ATG.

Las Figuras 26 y 27 presentan las imágenes de TEM de muestras CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizadas por coprecipitación con adición de ácido oleico o de aceites comerciales con distinto grado de acidez. Se incluyen las distribuciones de tamaño de partícula encontrados tras la medida de más de 80 partículas en cada imagen.

Todas las micrografías de las Figuras 26 y 27 muestran partículas de tamaño nanométrico, CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO (13.3 nm), CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/O2 (b) (9.1 nm), CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/O10 (10.1 nm), CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO (9.1 nm), CP- NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/O2 (8 nm) y CP- NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/O10 (9 nm). En las muestras de ferrita de cobalto, este orden de tamaño de partícula es equivalente al calculado a partir de los datos de difracción de rayos X (las nanopartículas de menor tamaño se encuentran en la muestra CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/O2). Sin embargo, en las imágenes de las muestras de ferrita de níquel se observa una distribución de tamaños bimodal, en la que existe una gran dispersión. Por este motivo, el tamaño de partícula medido a partir de los datos de DRX, si bien es prácticamente equivalente en la muestra CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO (8.6 nm), es algo dispar en las CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/O2 (5.9 nm) y CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/O10 (6.9 nm).

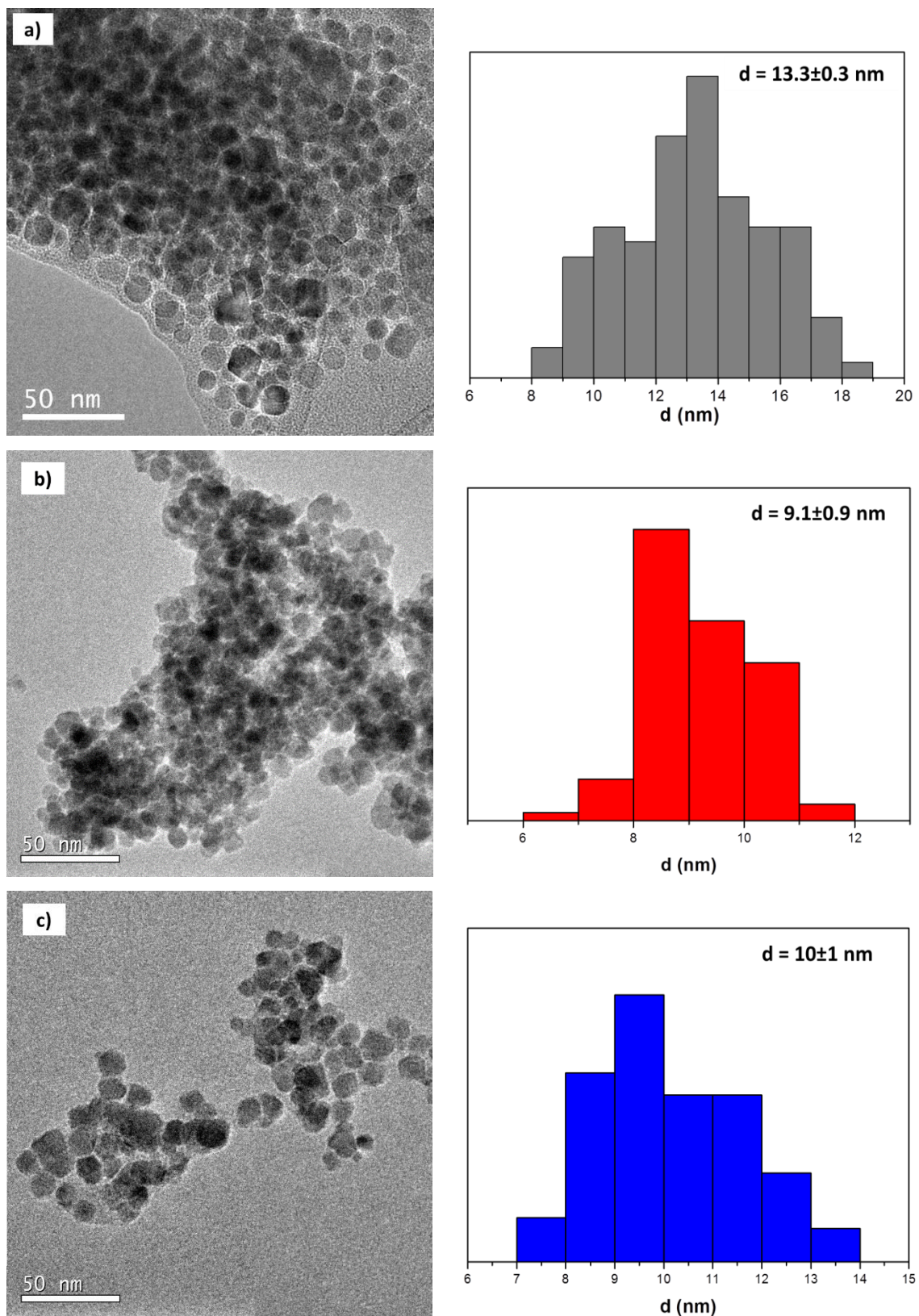


Figura 26. Imágenes TEM y distribuciones de tamaño de partícula para muestras: CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO (a), CP- CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> (b) y CP- CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/O<sub>10</sub> (c).

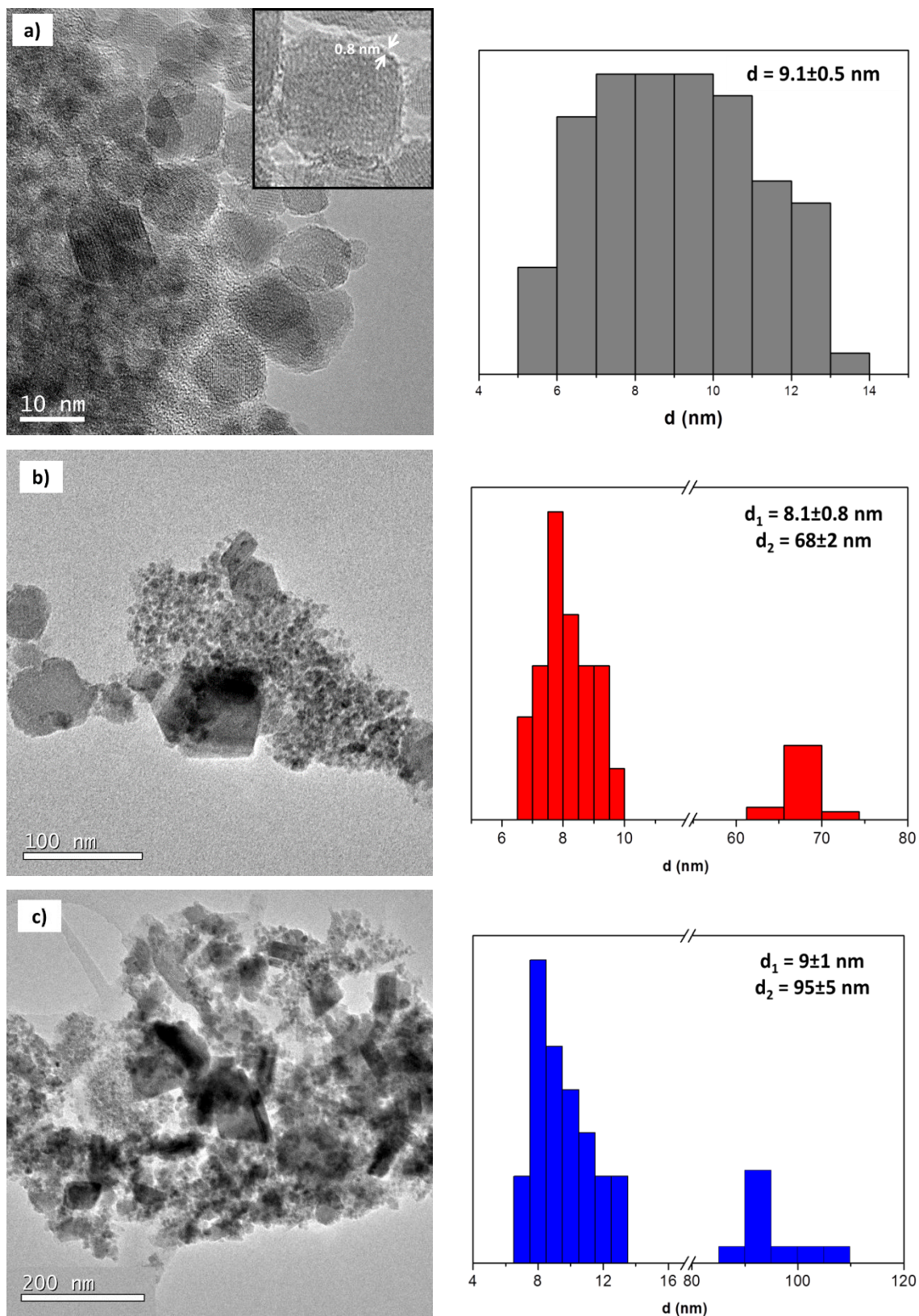


Figura 27. Imágenes TEM y distribuciones de tamaño de partícula para muestras: CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO (a), CP- NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> (b) y CP- NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/O<sub>10</sub> (c).

Cuando se intenta visualizar en las imágenes de las Figuras 26 y 27 el recubrimiento de surfactante, parece que la baja dispersión y el alto grado de agregación de las nanopartículas no permite discernirlo claramente. Constituye una excepción la micrografía correspondiente a la muestra CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO, donde se puede apreciar una pequeña película de unos 0.8 nm, que puede indicar la presencia de una ligera capa de ácido oleico.

### 5.2.5. Espectroscopia Mössbauer.

En la Figura 28 se presentan los espectros Mössbauer de muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/surfactante y los ajustes realizados en esos espectros. En la Tabla 15 se indican los parámetros determinados a partir de esos ajustes.

Tabla 15. Parámetros obtenidos a partir de los ajustes de los espectros Mössbauer.

Muestra		$\delta$ (mm/s)	$2\varepsilon$ (mm/s)	$H_{\max}$ (T)	$H_{av}$ (T)	$W_{\text{dist}}$ (T)	H (T)	Área (%)	$A_B/A_A$
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AO	Distribución de campos	0.49	0.00	42.0	35.4	10.5	--	77	3.3
	Sextete discreto	0.30	0.01	--	--	--	45.9	23	
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /O2	Distribución de campos	0.45	0.00	42.6	36.6	10.0	--	69	2.2
	Sextete discreto	0.31	0.03	--	--	--	45.6	31	
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /O10	Distribución de campos	0.48	0.02	42.0	35.4	10.7	--	76	3.2
	Sextete discreto	0.29	0.06	--	--	--	45.9	24	
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SDS	Distribución de campos	0.35	-0.03	42.6	37.5	10.2	--	65	1.8
	Sextete discreto	0.31	-0.02	--	--	--	45.3	35	
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PVA	Distribución de campos	0.40	-0.02	41.4	32.6	12.3	--	81	4.3
	Sextete discreto	0.32	0.03	--	--	--	45.5	19	

$\delta$ : desplazamiento isomérico;  $2\varepsilon$ : desplazamiento cuadrupolar;  $H_{\max}$ : campo magnético hiperfino máximo;  $H_{av}$ : campo magnético hiperfino promedio;  $W_{\text{dist}}$ : ancho de la distribución de campos magnético hiperfinos; H: campo magnético hiperfino; Área: Contribución de cada componente (distribución o sextete) al espectro;  $A_B/A_A$ : Relación de áreas de la distribución de campos y el sextete discreto.



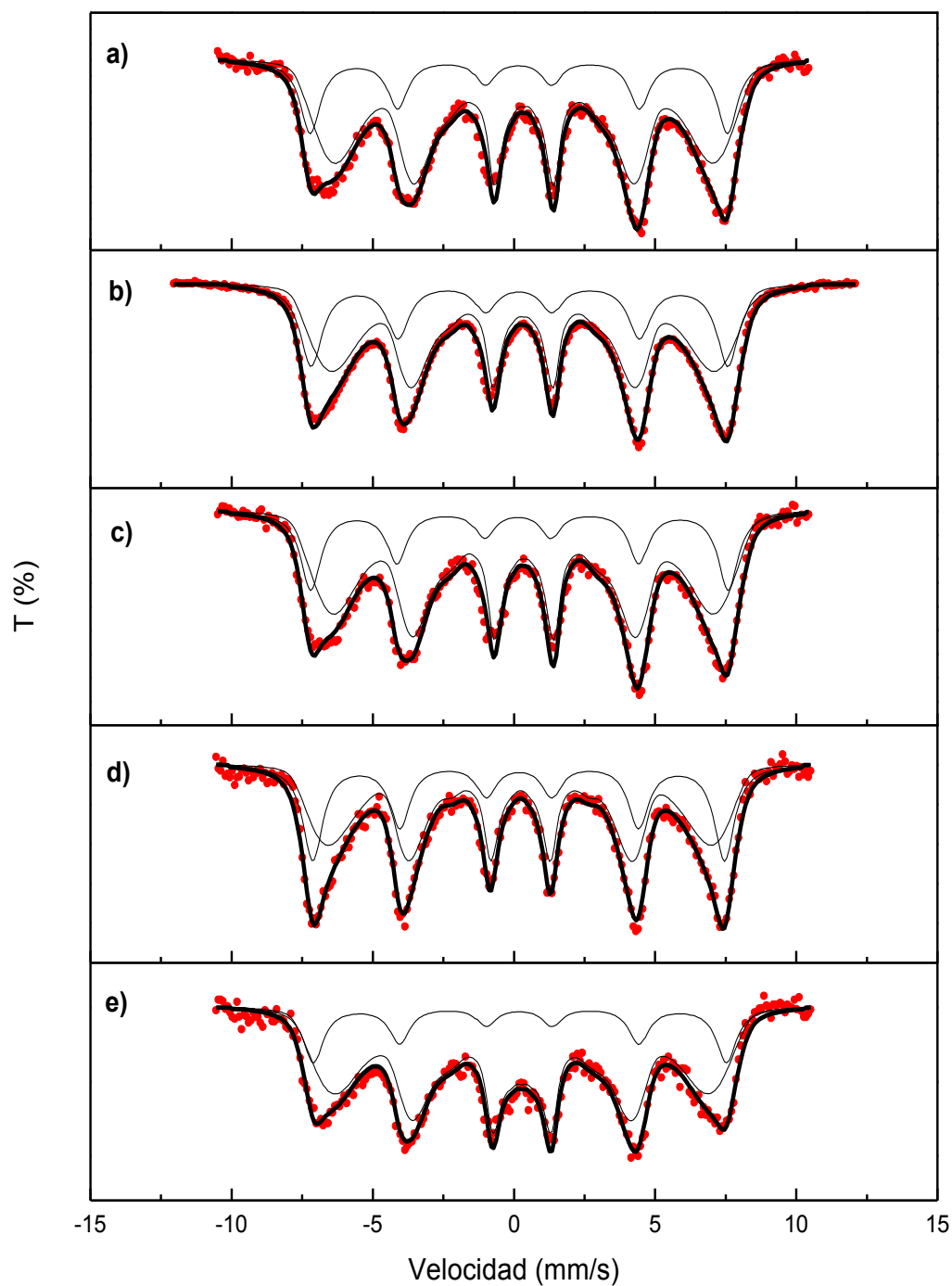


Figura 28. Espectros Mössbauer obtenidos (rojo) y calculado (negro) de muestras:  
 CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO (a), CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/O2 (b), CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/O10 (c),  
 CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SDS (d) y CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PVA (e).

Todos los valores de los parámetros mostrados en la Tabla 14 pueden asociarse con la estructura del óxido Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sintetizado. El sextete discreto se encuentra ligado a las posiciones o sitios tetraédricos y la distribución de campos a los octaédricos [55]. En

todas las muestras investigadas, el desplazamiento isomérico ( $\delta$ ) es, en general, demasiado bajo para asociarlo, en principio, con la presencia de cationes  $\text{Fe}^{2.5+}$  en posiciones octaédricas (equivalente a una distribución de un 50% de cationes  $\text{Fe}^{3+}$  y a un 50% de cationes  $\text{Fe}^{2+}$ ) que se localizan en la magnetita estequiométrica, ya que los valores típicos de desplazamiento isomérico en el bulk correspondientes a la fase magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), suelen encontrarse en el rango 0.66-0.70 mm/s [56]. Ocurre, sin embargo, que, en algunas de las muestras analizadas, estos valores de desplazamiento isomérico son superiores a los esperados para una ocupación total de las posiciones octaédricas por  $\text{Fe}^{3+}$  (0.35-0.38 mm/s), valores de  $\delta$  que indicarían la existencia en el óxido de hierro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) de la fase  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Los resultados recogidos en la Tabla 14 muestran pues, desplazamientos isoméricos intermedios que también se encuentran descritos en la bibliografía para sistemas superparamagnéticos, y más concretamente, para el caso de nanopartículas del óxido  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [55].

Teniendo en cuenta los datos extraídos del ajuste que se exponen en la Tabla 15, en la muestra CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AO (0.49 mm/s) se encuentra el valor de desplazamiento isomérico más próximo al de la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y después en las CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /O10 y CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /O2 (0.48 y 0.45 mm/s respectivamente). Los menores valores se determinan en las CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /SDS y CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /PVA (0.35 y 0.40 mm/s), pudiendo indicar la presencia en las mismas de un mayor contenido de cationes  $\text{Fe}^{3+}$  en posiciones octaédricas. Por consiguiente, los valores de desplazamiento isomérico ( $\delta$ ) señalan que las muestras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizadas con adición de ácidos grasos, CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /O10 y CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /O2, presentan una estequiometría más próxima a la del óxido  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . A diferencia, en las preparadas con adición de SDS o PVA como surfactantes, CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /SDS y CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /PV, en las que el valor de  $\delta$  indica una estequiometría más próxima a la de la fase  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , sus imágenes de TEM (Figuras 25d y e), no han hecho perceptible el recubrimiento en el entorno de los núcleos  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y, además, sus diagramas de ATG han mostrado un bajo porcentaje de materia orgánica en la muestra CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /SDS y alto en la CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /PVA (justificable por la presencia nanopartículas magnéticas embebidas en el PVA); por estas razones, cabe pensar que, en estos casos, el proceso de oxidación de los núcleos de óxido de hierro ha ocurrido en una mayor extensión.

Observando los valores de los campos magnéticos hiperfinos  $H_{\text{max}}$  y  $H_{\text{av}}$  determinados (Tabla 15), estos valores son inferiores a los 46 T, valor correspondiente al de la magnetita en estado masivo o bulk [57]. Además, se aprecia una diferencia elevada

entre el valor máximo ( $H_{\max}$ ) y el valor promedio ( $H_{\text{av}}$ ), lo que implica la existencia de una distribución de campos ancha en todas las muestras.

Por lo que respecta al valor del campo hiperfino para el sextete discreto ligado a las posiciones tetraédricas (H), este campo no supera, en ningún caso, los 49 T, valor típico de magnetita bulk, y las posiciones octaédricas, relacionadas con la distribución de campos, deberían alcanzar un valor de campo hiperfino de 46 T [57]; sin embargo, tal y como muestran los valores tabulados, el valor máximo  $H_{\max}$  queda muy por debajo, alcanzando sólo los 42.6 T en las muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> y CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SDS. Estos bajos valores y la gran anchura de las líneas del espectro indican la presencia de interacciones magnéticas colectivas, es decir, la existencia de una componente superparamagnética a temperatura ambiente [58].

Al evaluar en la Tabla 15 el valor de la anchura de la distribución de campos hiperfinos ( $W_{\text{dist}}$ ), se evidencia un mayor valor de  $W_{\text{dist}}$  para la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PVA (12.3 T). Como la anchura de la distribución de campos hiperfinos se encuentra directamente relacionada con el tamaño de partícula, cuanto mayor sea la dispersión tamaños de partícula, la distribución de campos hiperfinos va a ser más ancha. El valor obtenido para la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PVA se encuentra en buen acuerdo con los datos de DRX y con lo observado en las imágenes de TEM, ya que esta muestra es la que contiene las partículas más pequeñas y la distribución de tamaños más ancha.

Finalmente, se ha de señalar que la relación de áreas entre la distribución de campos (sitios octaédricos) y el sextete discreto (posiciones tetraédricas),  $A_B/A_A$ , para una magnetita estequiométrica ha de aproximarse a 2. Sin embargo, esta relación es superior para la mayoría de las muestras estudiadas, algo que puede justificarse en base a la presencia en las mismas de magnetita no estequiométrica, consecuencia de la parcial oxidación que conduce a la existencia de un cierto porcentaje de la fase  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esta hipótesis ha sido verificada para la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO, tal y como ha quedado reflejado en el apartado 5.1 de esta memoria.

### 5.2.6. Estudios del comportamiento magnético. Medidas de M vs. H.

En la Figura 29 se presenta la variación de la magnetización M frente al campo H para las muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/surfactante y la Tabla 16 resume los parámetros magnéticos extraídos de dichas representaciones gráficas.

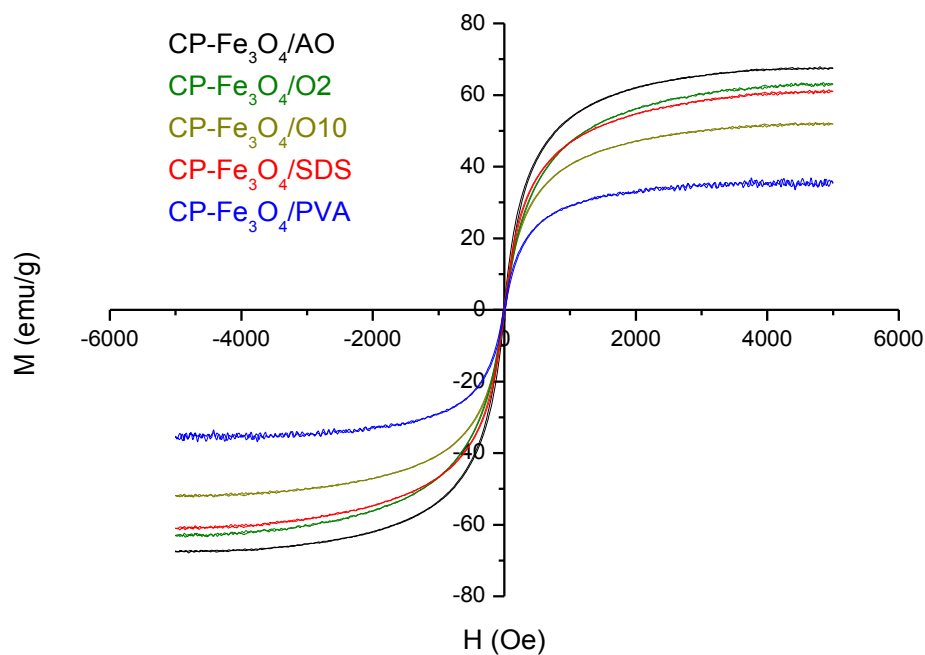


Figura 29. M vs. H para muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/surfactante.

Tabla 16. Parámetros magnéticos de muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/surfactante.

Muestra	M <sub>s</sub> (emu/g)	M <sub>r</sub> (emu/g)	M <sub>s</sub> /M <sub>r</sub>	H <sub>c</sub> (Oe)	d (nm)
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AO	67.48	2.00	0.03	14	11.8
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /O2	63.06	1.04	0.02	9	9.6
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /O10	51.97	1.30	0.03	9	10.5
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SDS	60.93	1.44	0.02	12	10.4
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PVA	35.54	1.15	0.03	10	9.4



En la Tabla 16 puede observarse que todas las muestras presentan un valor de magnetización a la saturación ( $M_s$ ) algo más bajo que el correspondiente al valor teórico para la magnetita (92 emu/g) [19]. Tal reducción en  $M_s$  puede explicarse considerando tres factores que contribuyen a la misma: (i) el tamaño nanométrico de partícula que da lugar a la presencia de efectos superficiales del tipo espines cantedos [21]; (ii) el exceso de cationes  $Fe^{3+}$ , como bien han mostrado los espectros Mössbauer, que indica la presencia de trazas de la fase maghemita, con una menor magnetización a la saturación (78 emu/g) [59] y (iii) el distinto contenido de materia orgánica, con un comportamiento no magnético, que origina menores valores de magnetización por unidad de masa.

Tomando como referente las consideraciones expuestas, cabe indicar que la muestra CP- $Fe_3O_4$ /AO contiene las nanopartículas más grandes (11.8 nm), por lo que los efectos de superficie van a ejercer una menor influencia que en las restantes. También presenta el mayor valor del desplazamiento isomérico ( $\delta$ ), lo que indica que contiene mayor proporción de fase magnética que de maghemita y una cantidad moderada de materia orgánica, como se ha determinado por ATG y como se ha visualizado por TEM. Todo ello en su conjunto origina un mayor valor de  $M_s$  (67.48 emu/g). Ese orden de magnetización a la saturación se encuentra en la bibliografía para nanopartículas de  $Fe_3O_4$  que se sintetizan por coprecipitación en presencia de ácido oleico [60]. La magnetización a la saturación en la muestra CP- $Fe_3O_4$ /O2 es ligeramente inferior (63.06 emu/g), siendo también menor, como se ha determinado por ATG, la cantidad de materia orgánica presente. Cabe pensar que dos factores sean los que contribuyan a la reducción de  $M_s$  en esta muestra: el pequeño tamaño de partícula (9.6 nm) y el desplazamiento isomérico determinado (0.45 mm/s), indicativo de una mayor presencia de la fase maghemita. En relación a la muestra CP- $Fe_3O_4$ /O10, la elevada cantidad de materia orgánica presente parece determinar el menor valor de  $M_s$  (51.97 emu/g). Sin embargo, para la muestra CP- $Fe_3O_4$ /SDS, la menor reducción de  $M_s$  encontrada (60.93 emu/g), puede ser justificada en base al elevado porcentaje de la fase maghemita ( $\gamma$ - $Fe_2O_3$ ) presente en la misma, tal y como evidencian los datos de espectroscopia Mössbauer. Finalmente, el elevado porcentaje de materia orgánica en el que se encuentran embebidos los núcleos magnéticos en la muestra CP- $Fe_3O_4$ /PVA, el reducido tamaño de partícula presente en los mismos y la escasa presencia de la fase magnetita, todo ello genera el menor valor de la magnetización a la saturación mostrado en la Tabla 16 (35.54 emu/g).

En la Figura 30 se presenta la variación de la magnetización  $M$  frente al campo  $H$  para las muestras CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> que se prepararon con adición de diferentes surfactantes y la Tabla 17 muestra los parámetros magnéticos extraídos de tales representaciones, junto con los tamaños de partícula determinados por TEM en esas muestras.

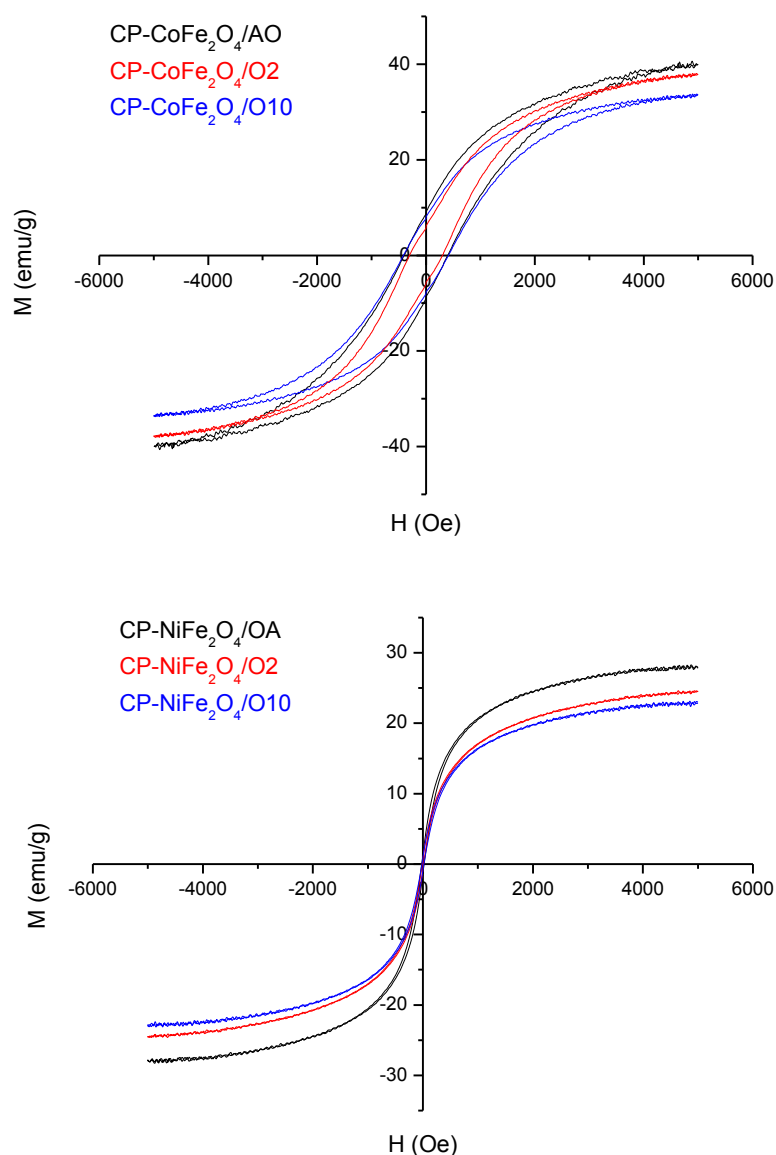


Figura 30.  $M$  vs.  $H$  para muestras CP-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/surfactante.

Tabla 17. Parámetros magnéticos de muestras CP-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/surfactante.

Muestra	M <sub>s</sub> (emu/g)	M <sub>r</sub> (emu/g)	M <sub>s</sub> /M <sub>r</sub>	H <sub>c</sub> (Oe)	d (nm)
CP-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /AO	39.96	8.74	0.22	400	13.3
CP- CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /O2	37.83	5.83	0.22	302	9.1
CP- CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /O10	33.58	7.81	0.23	413	10.0
CP-NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /AO	27.66	1.27	0.05	22	9.1
CP- NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /O2	24.51	0.71	0.03	12	8.1/68.2
CP- NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /O10	22.91	0.88	0.04	18	9.0/95.5

Al igual que se ha descrito en relación a la magnetización a la saturación de muestras CP- Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Tabla 16), en la Tabla 17 se observa una tendencia a la reducción de M<sub>s</sub> de las muestras CP-(Co/Ni)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/O2 y CP-(Co/Ni)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/O10 con respecto a las CP-(Co/Ni)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO. Este resultado puede explicarse considerando el menor tamaño de partícula encontrado en las muestras que se sintetizan con adición de aceites de oliva. Cuanto más pequeño sea ese tamaño, la presencia de efectos de superficie parece tener un mayor peso [20].

Los valores de remanencia (M<sub>r</sub>) y campo coercitivo (H<sub>c</sub>) tabulados se mantienen dentro de un orden, siendo elevados para las muestras de ferrita de cobalto y bajos para las de níquel, resultado previsible en base a la diferente anisotropía magnética de los iones Co<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup>. Del mismo modo, la relación M<sub>s</sub>/M<sub>r</sub> es muy superior en las muestras de ferrita de cobalto, lo que indica que su comportamiento se corresponde con el de un material ferrimagnético, Por el contrario, el bajo valor del cociente de perpendicularidad de las muestras de ferrita de níquel denota un comportamiento prácticamente superparamagnético.

### 5.3. Estudio de nanocomposites magnéticos MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@polímero con M = Fe, Co o Ni.

En este apartado se describen los resultados más relevantes, relativos a los ensayos de recubrimiento de los núcleos magnéticos con diferentes cortezas poliméricas (quitosano, PEG, PVA, PHEMA). En todos los casos, se trató de analizar la posible interacción

núcleo-recubrimiento orgánico para comprobar si esa interacción conducía: (i) a un recubrimiento homogéneo de las nanopartículas magnéticas individualizadas, (ii) a un recubrimiento de agregados de las mismas o (iii) a una simple dispersión de las nanopartículas en la fase orgánica. Cabe señalar que estos ensayos se diseñaron con vistas a evaluar la posible utilidad de los nanocomposites sintetizados en biomedicina.

### **5.3.1. Estudio de nanocomposites $MFe_2O_4@$ Quitosano.**

En este apartado se describen los resultados de los diferentes ensayos realizados, en el intento de conseguir recubrimientos de los núcleos magnéticos  $MFe_2O_4$  con quitosano. Los distintos ensayos incluyeron la tentativa de recubrimiento de núcleos magnéticos: (a) CP- $Fe_3O_4/AO$ , CP- $CoFe_2O_4/AO$  y CP- $NiFe_2O_4/AO$ ), (b) CP- $CoFe_2O_4$ , SG- $CoFe_2O_4$  y HT- $CoFe_2O_4$ , (c) CP- $Fe_3O_4$  asociados a diferentes surfactantes, (d) CP- $Fe_3O_4$  con variación de la proporción de agente entrecruzante y (e) CP- $Fe_3O_4/AO$  con control del tiempo de reacción.

#### **5.3.1.1. Ensayos de recubrimiento de núcleos CP- $MFe_2O_4/AO$ .**

##### **Espectroscopia IR.**

En la Figura 31 se exponen los espectros de infrarrojo del quitosano y de las asociaciones de núcleos CP- $MFe_2O_4$  con quitosano.

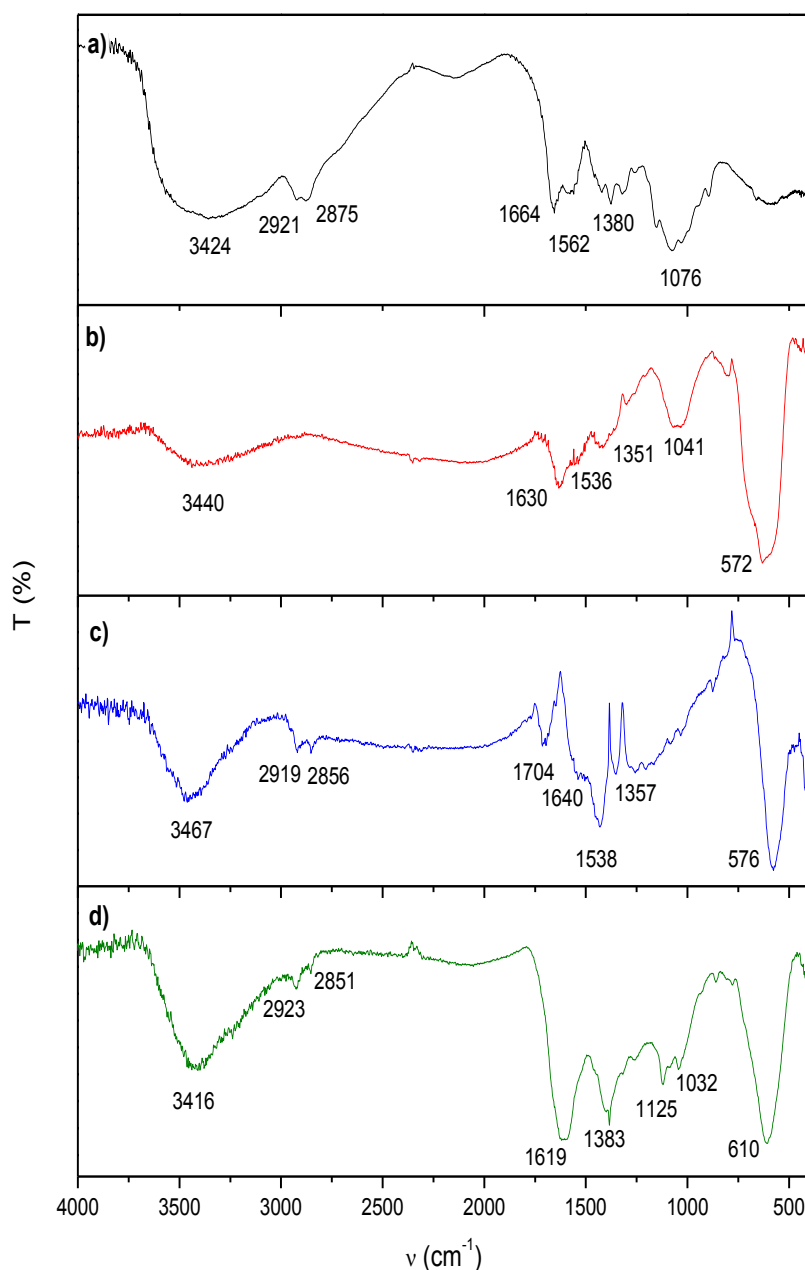


Figura 31. Espectros IR del quitosano (a) y de las muestras: CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q (b), CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q (c) y CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q (d).

En el espectro del quitosano (Figura 31a) se observa una banda a  $3424\text{ cm}^{-1}$  que puede ser asignada a la tensión del enlace O/N-H y las que están presentes a  $2921$  y  $2875\text{ cm}^{-1}$  son atribuibles a las tensiones de los enlaces CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>. Se visualizan también bandas propias de los diferentes grupos funcionales a:  $1664\text{ cm}^{-1}$  y  $1562\text{ cm}^{-1}$  asignables a la flexión O-H,  $1380\text{ cm}^{-1}$  al aleteo de CH<sub>2</sub> y en el entorno de  $1076\text{ cm}^{-1}$  las bandas propias de los enlaces C-O y C-O-C [61]. Estas bandas aparecen algo desplazadas en los

espectros de quitosano asociado a los diferentes núcleos magnéticos, lo que puede indicar la posible coordinación de las nanopartículas magnéticas a la superficie del quitosano. Este efecto se hace notable en la banda de flexión del enlace O-H que, apareciendo en el espectro del quitosano a  $1664\text{ cm}^{-1}$ , pasa a observarse a unos  $1630\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de las asociaciones. También la banda del enlace C-O, observada en el espectro del polímero a  $1076\text{ cm}^{-1}$ , pasa a visualizarse a  $1040\text{ cm}^{-1}$  en el de los posibles nanocomposites [62, 63]. Además, de las diferencias observadas en estos espectros, se visualiza la banda correspondiente a la tensión del enlace M-O de posiciones tetraédricas en las espinelas inversas [44], que se desplaza hacia mayores valores de la frecuencia cuando, en la fórmula  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ , el catión hierro (II) se sustituye por cobalto (II) y este a su vez por níquel (II). El mayor radio iónico del catión  $\text{Fe}^{2+}$  justifica la tendencia observada, conduciendo a una distancia del enlace M-O más larga y en base a este hecho, como describe Sawant [64], se reduce la constante de fuerza del enlace, provocando que la banda correspondiente a ese enlace se observe a un menor valor de la frecuencia.

### **Microscopía electrónica de transmisión.**

La Figura 32 muestra las imágenes de TEM de las asociaciones de núcleos CP- $\text{MFe}_2\text{O}_4$  con quitosano. En todas se encuentra una diferente distribución del quitosano, visualizado por una película de material amorfo en el entorno de los distintos núcleos magnéticos que muestran un color más oscuro. En la imagen de la muestra CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AO-Q}$  (Figura 32a) se puede observar un recubrimiento homogéneo de 2.7 nm, alrededor de aglomerados de nanopartículas de 11.7 nm. En la micrografía de la muestra CP- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AO-Q}$  (Figura 32b) se puede ver una distribución de partículas de 13.4 nm que se engloban dentro de una matriz polimérica, aunque en este caso este recubrimiento no es homogéneo. A diferencia, en la imagen de la muestra CP- $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{AO-Q}$  (Figura 32c) se visualizan partículas de unos 9.3 nm y zonas en las que no se aprecian partículas, lo que pone en evidencia la presencia de un exceso de materia orgánica en toda su extensión.

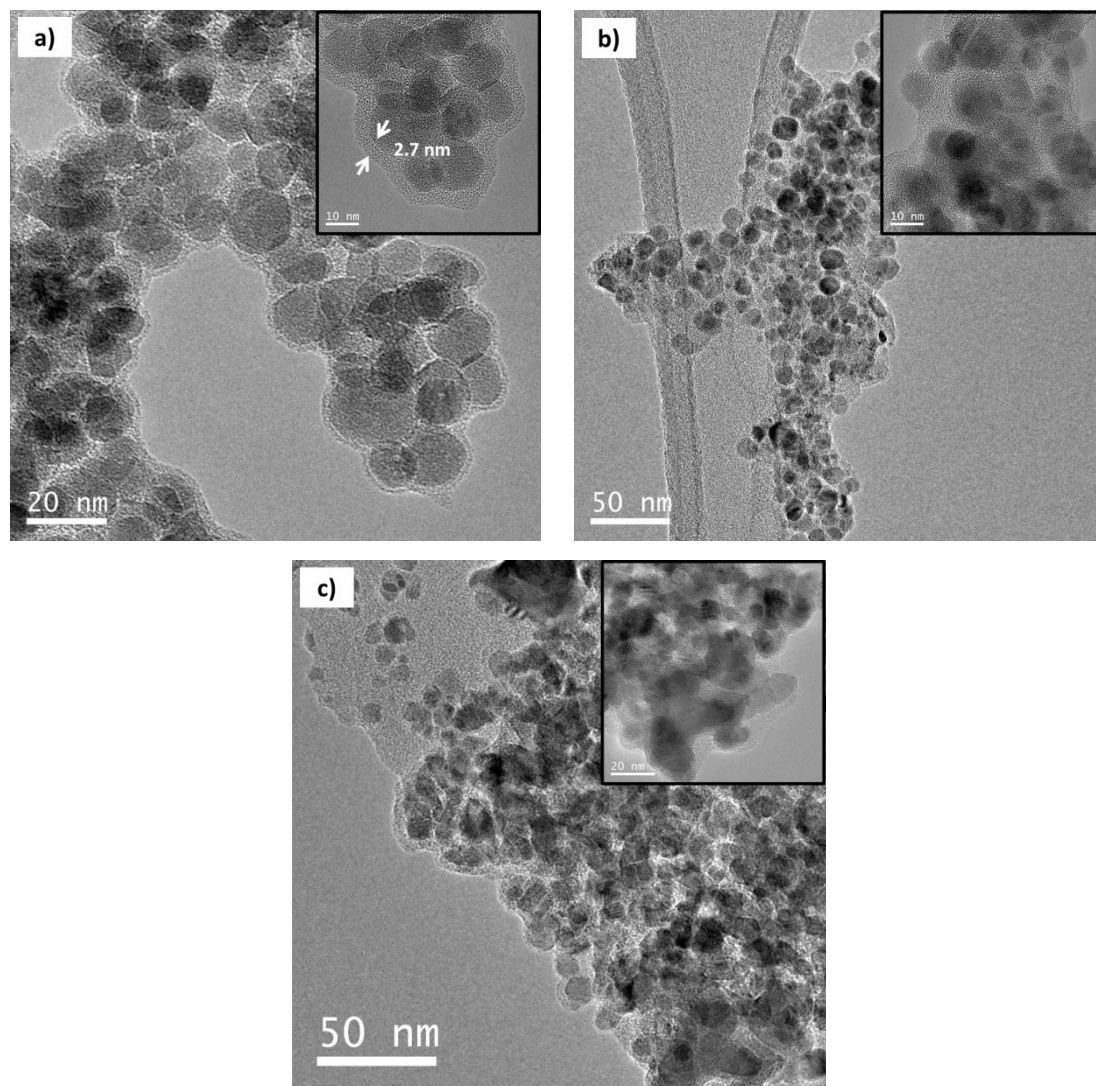


Figura 32. Imágenes TEM de las asociaciones: CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q (a), CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q (b) y CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q (c).

Las imágenes de TEM de las muestras analizadas en este apartado ponen de manifiesto que los ensayos de recubrimiento de núcleos CP-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con quitosano no condujeron a recubrimientos individualizados de las nanopartículas magnéticas, aunque sí que se encontraron aglomerados de nanopartículas con un recubrimiento homogéneo y no homogéneo de quitosano

En la bibliografía es posible encontrar una gran cantidad de trabajos que aludan a nanocomposites del tipo nanopartícula magnética-quitosano; sin embargo, en la mayoría de esos trabajos lo que verdaderamente se obtiene es una dispersión del núcleo magnético dentro de una matriz polimérica. Es cierto que algunos investigadores han

conseguido un recubrimiento homogéneo equivalente, al que se ha descrito en la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO, cabe citar el artículo de Dodi y col. [65] que describe la síntesis de un composite core-shell de partículas de magnetita con alto grado de agregación, o el de Zamora-Mora y col. [66], referido a agregados de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> recubiertas, de manera uniforme y homogénea, con una capa de quitosano de más de 20 nm. Sin embargo, hasta la fecha, no se ha descrito la preparación de nanocomposites magnéticos con corazas de quitosano de bajo espesor, capaces de recubrir de una forma homogénea a las nanopartículas magnéticas. Y esto es algo que si se ha conseguido en la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q.

En nanocomposites de ferrita de cobalto y de níquel, la consulta bibliográfica muestra que apenas se han logrado recubrimientos eficaces de las nanopartículas. En la mayoría de artículos se describe la obtención de nanocomposites constituidos por nanopartículas que se dispersan en una matriz de quitosano. Y en este sentido cabe citar a Yardmici y col. [67] que en su investigación aluden a nanocomposites de ferritas de cobalto, mientras que Singh y col. [68] hacen referencia a nanocomposites de ferritas de níquel.

### **Estudios del comportamiento magnético.**

En la Figura 33 se exponen las gráficas que reflejan la variación de la magnetización M con el campo aplicado H para los núcleos CP-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sin asociar y asociados a quitosano. En la Tabla 18 se resume los parámetros magnéticos extraídos de tales representaciones.



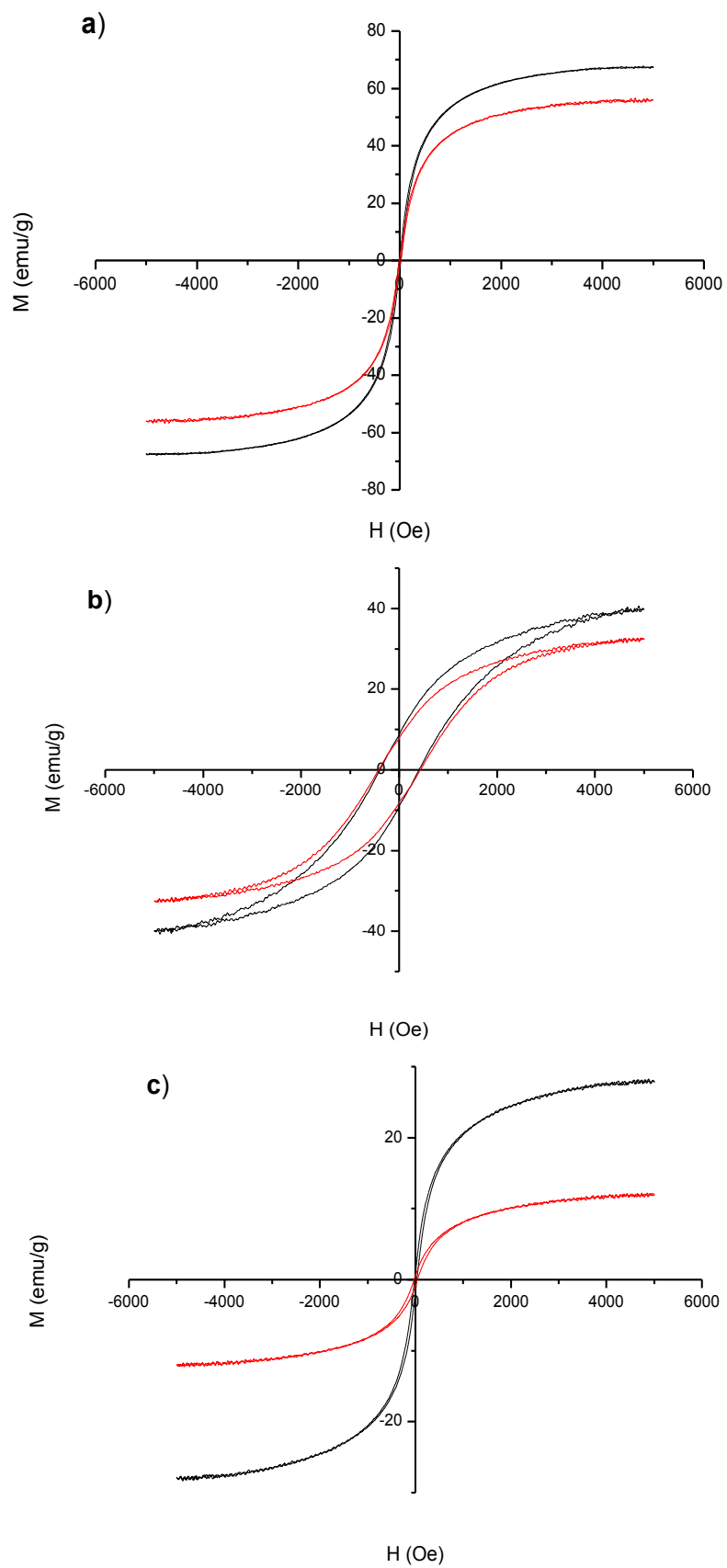


Figura 33. Variación de  $M$  vs.  $H$  para muestras: CP-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO (negro) y CP-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q (rojo) siendo  $M = \text{Fe}$  (a),  $\text{Co}$  (b) o  $\text{Ni}$  (c).

Tabla 18. Parámetros magnéticos determinados en muestras CP-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q.

Muestra	M <sub>s</sub> <sup>*</sup> (emu/g)	M <sub>s</sub> (emu/g)	% red M <sub>s</sub>	H <sub>c</sub> <sup>*</sup> (Oe)	H <sub>c</sub> (Oe)	M <sub>r</sub> (emu/g)	M <sub>r</sub> /M <sub>s</sub>
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AO-Q	67.48	56.14	17	14	13	1.50	0.03
CP-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /AO-Q	39.96	32.48	19	400	427	7.99	0.25
CP-NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /AO-Q	27.66	11.99	57	22	33	0.65	0.05

M<sub>s</sub><sup>\*</sup>: magnetización a la saturación de los núcleos MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

H<sub>c</sub><sup>\*</sup>: campo coercitivo de los núcleos MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Cuando en la Tabla 18 se compara la magnetización a la saturación de los núcleos MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M<sub>s</sub><sup>\*</sup>) con la de los nanocomposites (M<sub>s</sub>) según marca el % red M<sub>s</sub>, en todas las muestras se observa una reducción de este parámetro. Reducción que resulta ser de un mismo orden en las muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q y CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO y algo más elevado para la CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO. Este resultado indica que el carácter no magnético del polímero en el entorno de los agregados de nanopartículas magnéticas rebaja la magnetización. La reducción más evidente (57%) determinada en la muestra CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q, queda justificada si se atiende a lo observado en la imagen de TEM (Figura 32c), al encontrarse zonas en las que únicamente existe materia orgánica.

Diferentes autores han escrito acerca del comportamiento magnético de este tipo de nanocomposites. Lee y col. [69], en núcleos de magnetita de 10.3 nm preparados por coprecipitación y recubiertos con quitosano determinan una reducción de un 63% en M<sub>s</sub>. Los autores justifican tal reducción por la presencia de grandes cantidades de polímero y por una oxidación parcial de las partículas de magnetita. Es evidente que la combinación de estos dos factores conduce a una reducción significativamente mayor que la que se ha encontrado para la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q (17%). En núcleos de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtenidos por coprecipitación y recubiertos con quitosano, Nguyen y col. [70] determinan pérdidas de la magnetización a la saturación del 84%. Cabe indicar que, en este artículo, las gráficas de ATG indicaron pérdidas de materia orgánica de aproximadamente el 80%. En este sentido, si se consideran los datos reflejados en la Tabla 18 para la muestra CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q esa pérdida del 84% es muy superior a la que aquí se determina (19%), lo que indica su menor contenido en materia orgánica. De forma equivalente a la que se ha determinado para la muestra CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q, en su

artículo Macêdo y col. [71] describen reducciones de la magnetización a la saturación de un 67%, en un nanocomposite de núcleos  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  con quitosano y esta reducción también la atribuyen al exceso de materia orgánica.

Comparando el campo coercitivo ( $H_c$ ) de los nanocomposites y el de los núcleos magnéticos, se observa un valor prácticamente semejante en la muestra CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AO-Q que también indica un comportamiento superparamagnético y un ligero incremento de esos valores en las muestras CP-(Co/Ni) $\text{Fe}_2\text{O}_4$ /AO-Q. Como se describe en la bibliografía [62], este resultado está relacionado con la posible coordinación del polímero a las nanopartículas magnéticas, conduciendo a una reducción de los efectos superficiales y favoreciendo una dirección preferente para los espines. Y, si esto ocurre, se habrá de incrementar el valor del campo para hacer regresar al sistema a la situación inicial [72, 73]. En el nanocomposite de ferrita de níquel este valor de campo coercitivo es más bajo por su comportamiento prácticamente superparamagnético y más elevado en su análogo de ferrita de cobalto por su comportamiento ferrimagnético.

Considerando la relación  $M_r/M_s$  (Tabla 18) que proporciona información sobre el comportamiento ferro/ferrimagnético o superparamagnético del material a estudiar, se observa que este valor es bajo para los núcleos de magnetita y de ferrita de níquel y se mantiene constante en los respectivos nanocomposites CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AO-Q y CP- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ /AO-Q, lo que indica que también ellos siguen presentando un comportamiento superparamagnético. Sin embargo, en el nanocomposite CP- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /AO-Q que continúa mostrando un valor más elevado del cociente perpendicularidad señalando un claro comportamiento ferro/ferrimagnético, se aprecia un ligero incremento, de 0.22 a 0.25. Este resultado se explica al considerar que tanto la reducción de la magnetización a la saturación por la presencia del polímero, como el aumento de la magnetización remanente por rotación de los espines, posibilitan el aumento de la relación  $M_r/M_s$ .

### 5.3.1.2. Ensayos de recubrimiento de núcleos CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO, SG-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y HT-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con quitosano.

#### Espectroscopia IR.

En la Figura 34 se muestran los espectros de infrarrojo del quitosano y de los nanocomposites CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q, SG-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Q y HT-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Q.

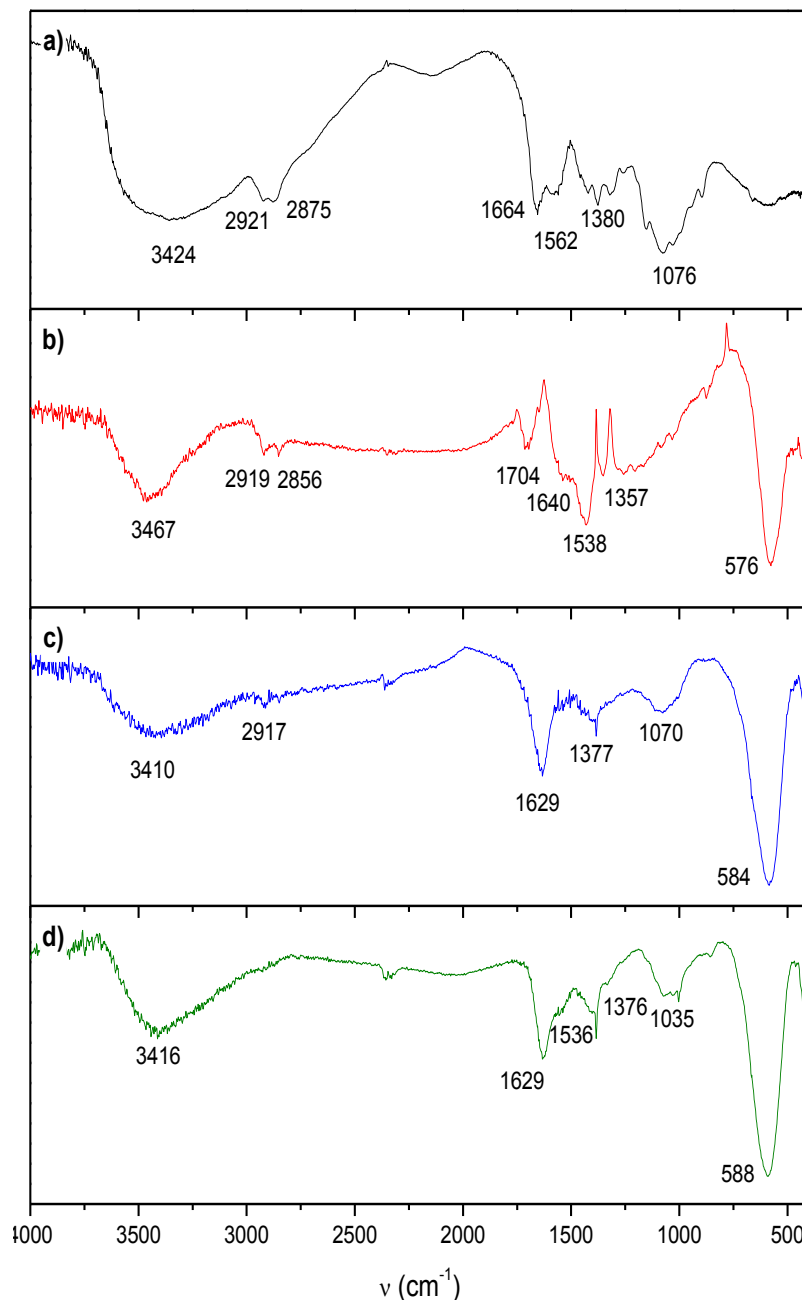


Figura 34. Espectros IR del quitosano (a) y de muestras: CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q (b), SG-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Q (c) y HT-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Q (d).

En todos los espectros de la Figura 34 se observan las bandas correspondientes al enlace M-O: a  $576\text{ cm}^{-1}$  en la muestra CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q, a  $584\text{ cm}^{-1}$  en la SG-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Q y a  $588\text{ cm}^{-1}$  en la HT-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Q. Tal y como describen Ristica y col. [74], los desplazamientos observados guardan una relación directa con la diferente composición catiónica de estas muestras. Se observan también las bandas representativas del quitosano, y esto sucede con independencia del método de síntesis empleado para la obtención de los núcleos magnéticos, destacándose así: por encima de  $3400\text{ cm}^{-1}$  la tensión del enlace O-H, las bandas de metilo y metileno en el entorno de los  $2900\text{ cm}^{-1}$  (estas no se aprecian en el espectro de la muestra HT-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Q), la señal a unos  $1660\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de flexión O-H y las bandas propias de los enlaces C-O y C-O-C a  $1560$  y  $1070\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente [61].

### **Microscopía electrónica de transmisión.**

La Figura 35 muestra las imágenes de TEM de las asociaciones CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q, SG-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Q y HT-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Q. En estas micrografías también se observa una distribución diferente del quitosano en el entorno de los núcleos magnéticos. En la imagen de la muestra CP- CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q (Figura 35a), se puede observar una dispersión de partículas de  $13.4\text{ nm}$  que quedan englobadas dentro de la matriz polimérica; mientras que una baja dispersión de partículas de  $14.3\text{ nm}$ , que origina que sólo los grandes agregados se recubran parcialmente, se visualiza en la imagen de la muestra SG-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Q (Figura 35b). A diferencia con las imágenes anteriores, en la de la muestra HT-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Q (Figura 35c) se aprecia una cantidad excesiva de materia orgánica que contiene escasas partículas magnéticas bastante dispersas de  $12.6\text{ nm}$ .

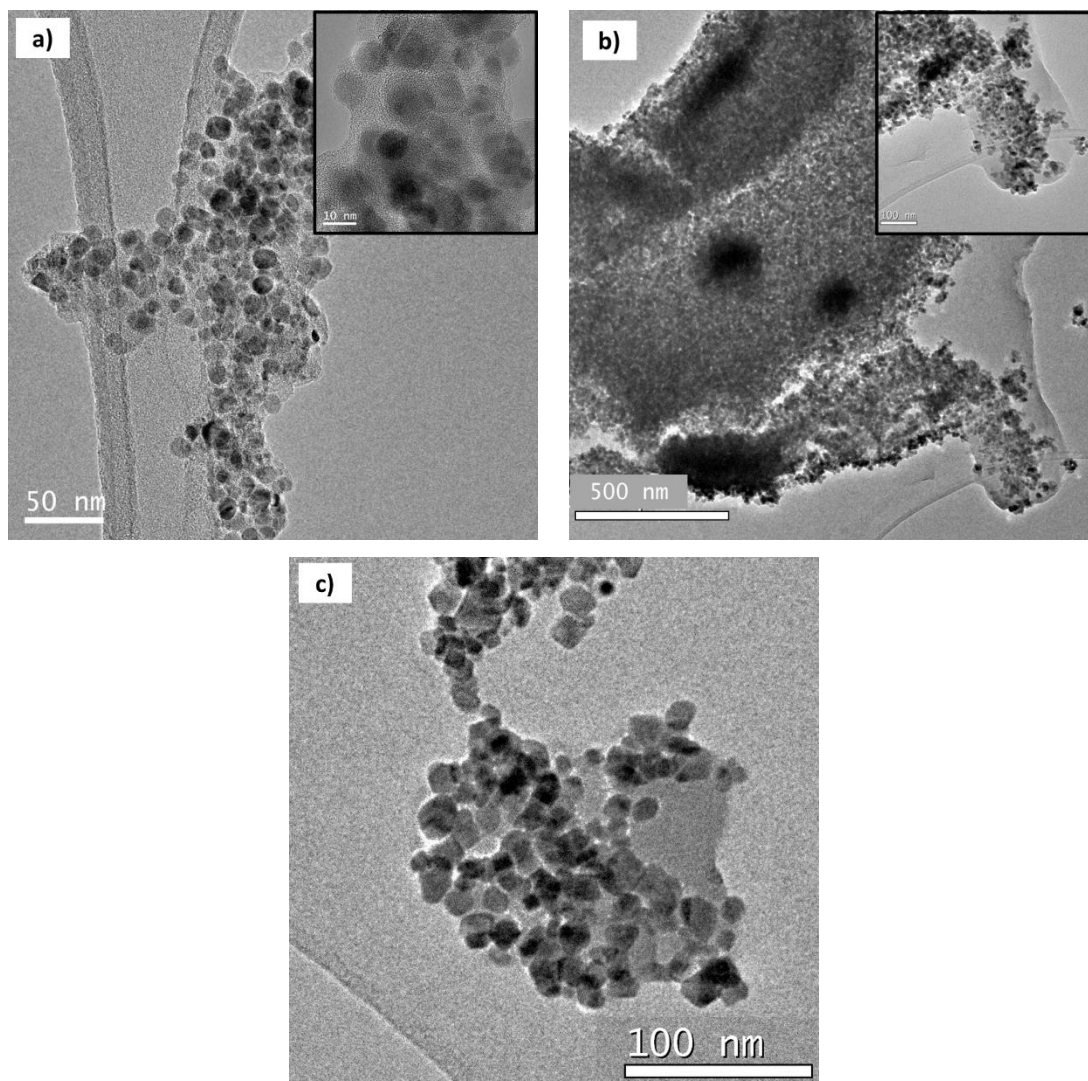


Figura 35. Imágenes TEM de muestras CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q (a), SG-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Q (b) y HT-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Q (c).

De nuevo, las imágenes mostradas en la Figura 35 ponen en evidencia que los ensayos de recubrimiento de núcleos CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, SG-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y HT-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> no condujeron a recubrimientos individualizados de las nanopartículas magnéticas y, al igual que lo que se ha descrito [67], se han conseguido dispersiones de nanopartículas en la matriz polimérica, en lugar de recubrimientos homogéneos de nanopartículas individualizadas. Cabe señalar, no obstante, que los resultados obtenidos, puntualizados en los apartados 5.3.1.1 y 5.3.1.2, no son pobres y se han de tomar en consideración, sobre todo cuando la intención final es el empleo de estos nanocomposites en biomedicina, puesto que muchas aplicaciones necesitan de la suma al superparamagnetismo de agrupaciones de

nanopartículas magnéticas englobadas en matrices de tipo polimérico, de modo que la respuesta al campo externo aplicado sea altamente significativa.

### **Estudios del comportamiento magnético.**

A modo de comparativa, en la Figura 36 se presentan las medidas de la variación de la magnetización con el campo aplicado para los núcleos CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO, SG-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y HT-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y para las asociaciones de estos núcleos con quitosano. En la Tabla 19 se resume los parámetros magnéticos extraídos de tales representaciones.

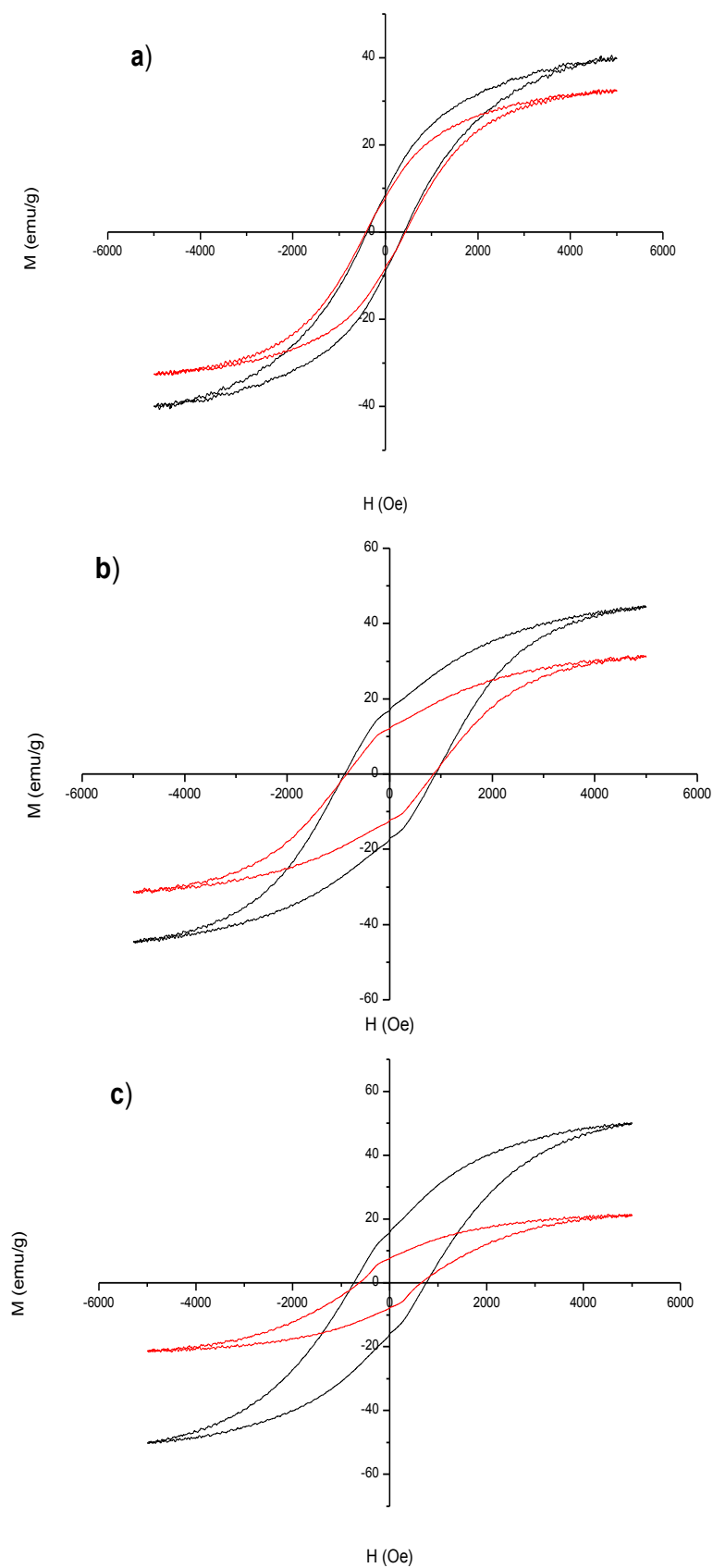


Figura 36. Variación de  $M$  vs.  $H$  de núcleos  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (negro) y de muestras: CP- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AO-Q}$  (a), SG- $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Q}$  (b) y HT- $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Q}$  (c).



Tabla 19. Parámetros magnéticos de asociaciones  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ –quitosano.

Muestra	$M_s^*$ (emu/g)	$M_s$ (emu/g)	% red $M_s$	$H_c^*$ (Oe)	$H_c$ (Oe)	$M_r$ (emu/g)	$M_r/M_s$
CP- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /AO-Q	39.96	32.48	18	400	427	7.99	0.25
SG- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Q	44.47	31.36	31	887	845	12.16	0.39
HT- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Q	50.11	21.23	57	748	640	7.71	0.36

$M_s^*$ : magnetización a la saturación de los núcleos precursores.

$H_c^*$ : campo coercitivo de los núcleos  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ .

Al igual que se ha observado en la Tabla 19, las asociaciones con quitosano de las muestras de ferrita de cobalto conducen a una reducción de la magnetización a la saturación ( $M_s$ ) con respecto a la de los núcleos ( $M_s^*$ ), justificable en base al carácter diamagnético del polímero. La mayor reducción (% red  $M_s$ ) se visualiza en la muestra HT- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Q, justificable si se considera la elevada proporción de polímero existente en el entorno de agrupaciones de nanopartículas magnéticas dispersas, visualizado en la imagen de TEM de la Figura 35c. En las otras dos muestras la reducción se encuentra en cada caso (18% y 31%), justificada por la menor proporción de polímero en el entorno de esos agregados.

Comparando el valor del campo coercitivo de núcleos ( $H_c^*$ ) y nanocomposites ( $H_c$ ) (Tabla 19) se encuentran ligeras variaciones. La muestra con menor valor de  $H_c$  sigue siendo la CP- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /AO-Q aunque, con respecto al núcleo, el valor del campo coercitivo se incrementa por asociación con quitosano, lo que indica que el comportamiento de este nanocomposite se asemeja algo más al de un material ferrimagnético. Esta tendencia no se cumple en las muestras SG- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /AO-Q y HT- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /AO-Q puesto que el campo coercitivo en los nanocomposites se reduce con respecto al que presentan los respectivos núcleos. Este resultado se puede explicar si se tiene en cuenta la gran cantidad de polímero existente en el entorno de los agregados de los núcleos magnéticos. También el comportamiento de estos nanocomposites se corresponde con el de un material ferrimagnético y su elevado valor del campo coercitivo, en relación al que presenta la muestra CP- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /AO-Q, pone de manifiesto que, en esas muestras, los efectos de superficie no van a ser tan significativos.

También la relación  $M_r/M_s$ , con valores comprendidos entre 0.29 y 0.39, pone de manifiesto el comportamiento ferrimagnético de los nanocomposites preparados.

### 5.3.1.3. Ensayos de recubrimiento de núcleos CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con distintos surfactantes.

#### Espectroscopia IR.

En la Figura 37 se muestran los espectros de infrarrojo del quitosano y de las asociaciones CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/surfactantes.

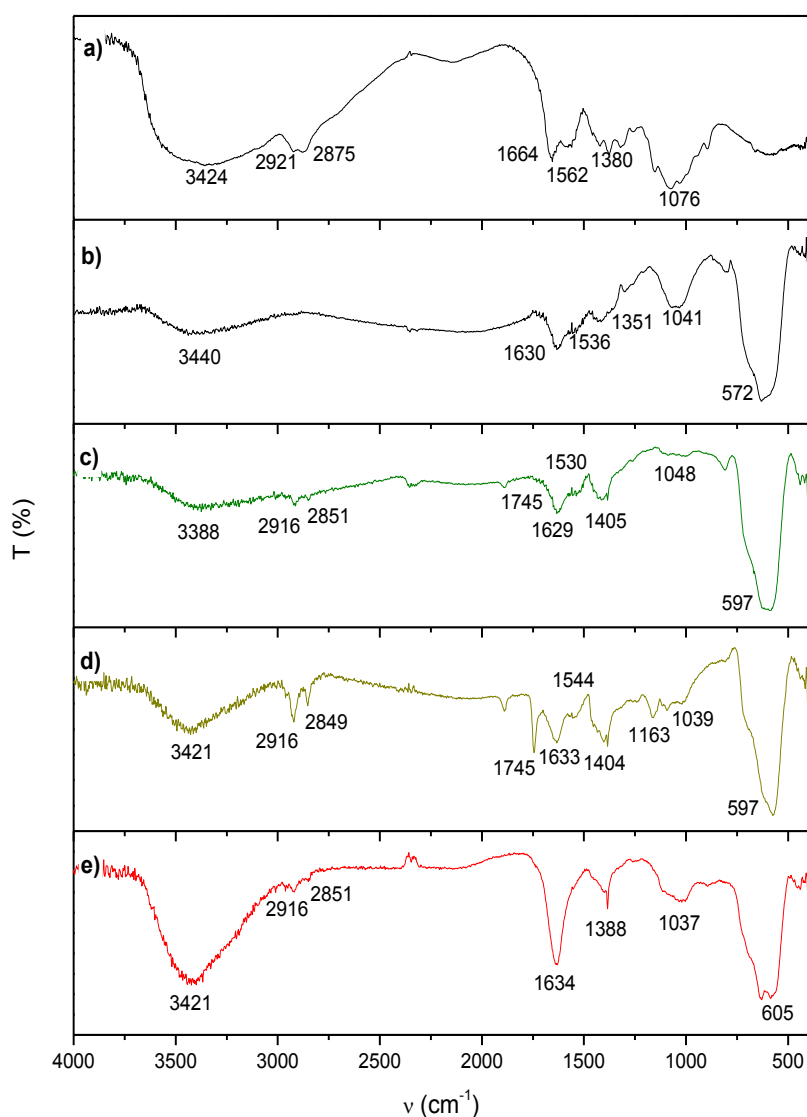


Figura 37. Espectros IR del quitosano (a) y de muestras: CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q (b), CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/O2-Q (c), CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/O10-Q (d) y CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SDS-Q (e).

En el espectro de infrarrojo de las asociaciones CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/OA-Q, CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/O2-Q y CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/O10-Q se visualiza un espectro similar al del quitosano, observándose sus

bandas principales, aunque con una menor intensidad. También se visualiza en el entorno de los  $600\text{ cm}^{-1}$  la banda correspondiente al enlace M-O de las espinelas.

En el espectro de las muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/O2-Q y CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/O10-Q se aprecian, además, bandas propias de los surfactantes, siendo especialmente significativa la que aparece en el entorno de los  $1745\text{ cm}^{-1}$ , característica de los grupos carbonilos de los ésteres de ácidos grasos [39].

A diferencia, en el espectro de la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SDS-Q se observan únicamente la banda del enlace M-O y las del quitosano, sin apreciarse señales adicionales debidas a la presencia del surfactante.

### **Microscopía electrónica de transmisión.**

En la Figura 38 se presentan las micrografías de TEM de las asociaciones CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/surfactantes.

En todas las micrografías TEM pueden visualizarse partículas de un tamaño medio semejante al de los núcleos sin recubrir (11.7 nm, 9.5 nm, 10.5 nm y 10.4 nm para OA, O2, O10 y SDS, respectivamente) y únicamente es apreciable la presencia de un recubrimiento homogéneo en el entorno de agregados de nanopartículas en la imagen de la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q (Figura 38a).

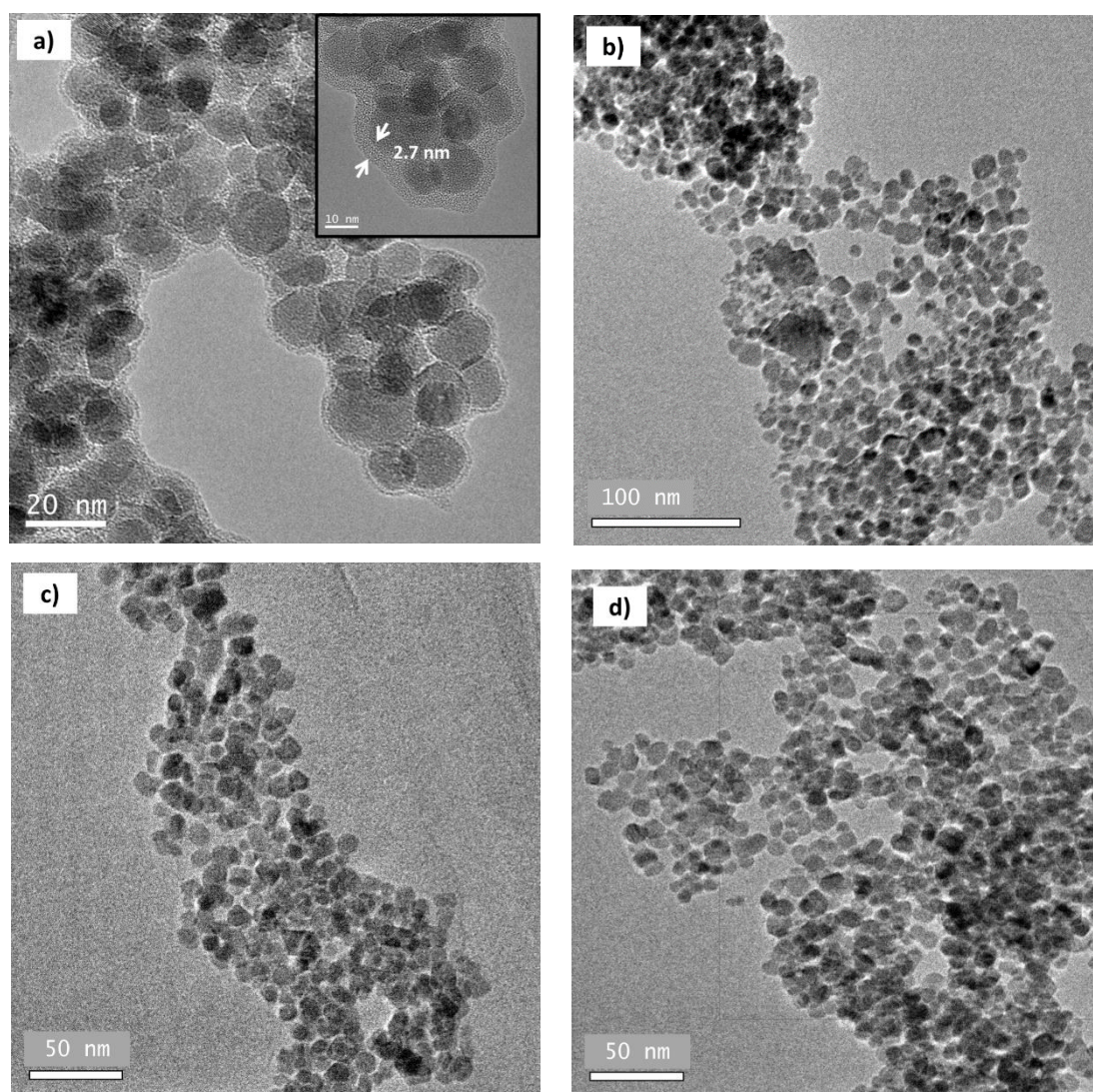


Figura 38. Imágenes TEM de muestras: CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q (a), CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>-Q (b), CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/O<sub>10</sub>-Q (c) y CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SDS-Q (d).

En las restantes imágenes, aunque el polímero ha de encontrarse algo disperso puesto que así lo han evidenciado las bandas visibles en los espectros de infrarrojo (Figura 37), no se detecta en las respectivas micrografías. Como los espectros de infrarrojo han evidenciado la presencia de restos de ácidos grasos en los nanocomposites CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>-Q y CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/O<sub>10</sub>-Q, cabe pensar que el quitosano no ha sido capaz de desplazar o funcionalizar a los respectivos surfactantes. En relación a la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SDS-Q, algunos autores han descrito la formación de un complejo SDS-quitosano que es insoluble a pH ácidos [75, 76], es posible que esta interacción de

tipo electrostático haya provocado la ineficacia del recubrimiento en el núcleo CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

### **Estudios del comportamiento magnético.**

En la Figura 39 se presenta la variación de la magnetización con el campo aplicado para núcleos CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y asociaciones CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q, CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/O2-Q, CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/O10-Q y CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SDS-Q. En la Tabla 20 se resumen los parámetros magnéticos extraídos de tales representaciones.

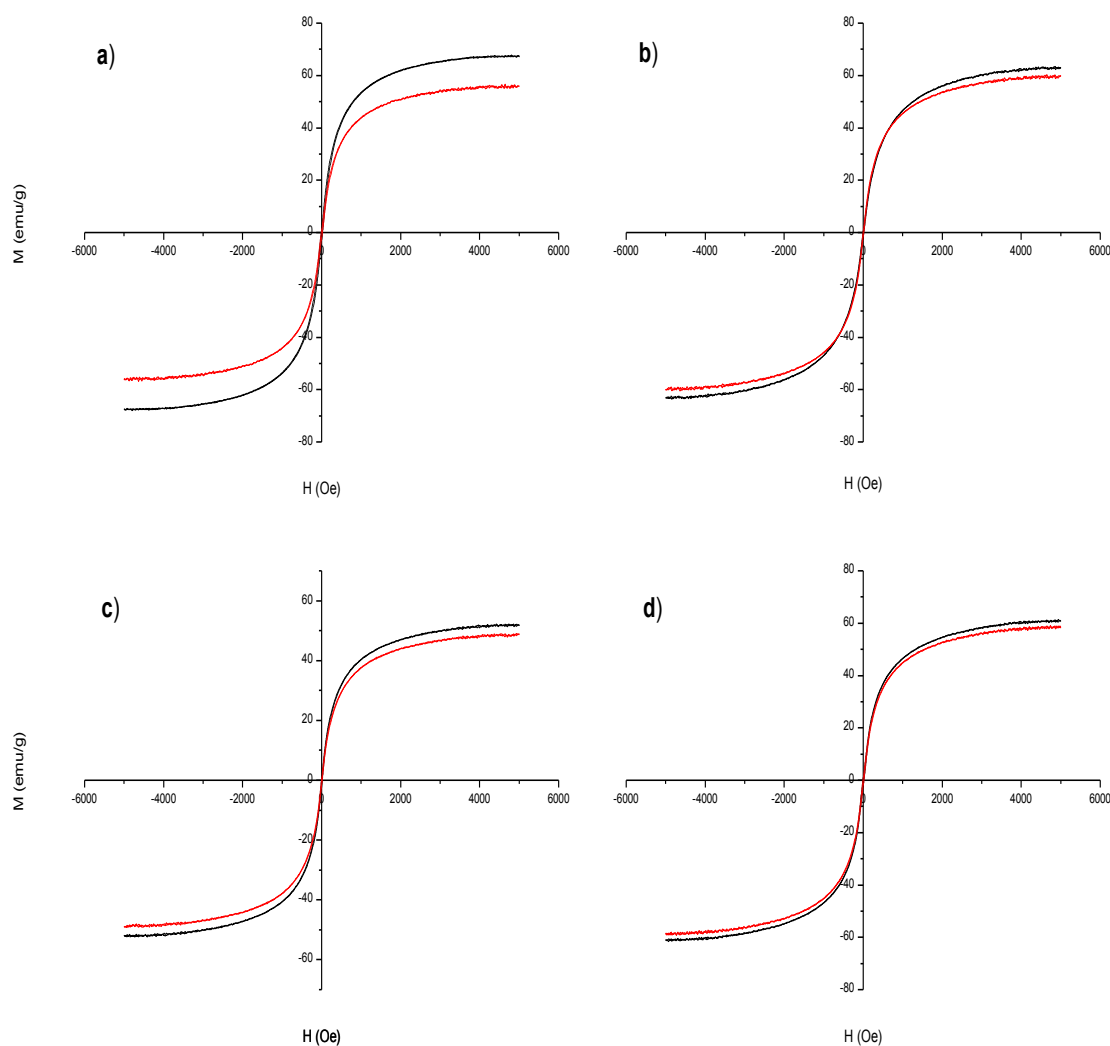


Figura 39. Variación de M vs.H de núcleos CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (negro) y asociaciones (rojo): CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q (a) CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/O2-Q (b), CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/O10-Q (c) y CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SDS-Q (d).

Tabla 20. Parámetros magnéticos de muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/surfactante-Q.

Muestra	M <sub>s</sub> * (emu/g)	M <sub>s</sub> (emu/g)	% red M <sub>s</sub>	H <sub>c</sub> * (Oe)	H <sub>c</sub> (Oe)	M <sub>r</sub> (emu/g)	M <sub>r</sub> /M <sub>s</sub>
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AO-Q	67.48	56.14	17	14	13	1.50	0.03
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /O2-Q	63.06	59.67	5	9	9	1.20	0.02
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /O10-Q	51.97	48.85	6	9	8	1.14	0.02
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SDS-Q	60.93	58.69	4	12	11	1.46	0.02

M<sub>s</sub>\*: magnetización a la saturación de los núcleos precursores.

H<sub>c</sub>\*: campo coercitivo de los núcleos MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

En la Tabla 20 se evidencia que la funcionalización con quitosano provoca una reducción de los valores de magnetización a la saturación. La mayor reducción se determina en la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q (17%). Cabe indicar que en su imagen de TEM (Figura 38a) mostraba un recubrimiento de 2.7 nm de grosor en el entorno de agregados de nanopartículas. Para el resto de las muestras, los porcentajes de reducción (% red M<sub>s</sub>) son bajos (5, 6 y 4 % para CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/O2-Q, CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/O10-Q y CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SDS, respectivamente), justificable por la ausencia de recubrimiento en el entorno de los núcleos, como se ha visualizado en las respectivas imágenes de TEM.

Los valores de campo coercitivo (H<sub>c</sub>) son bajos y del mismo orden que el de los núcleos, al igual que sucede con la magnetización remanente (M<sub>r</sub>), que conduce a un cociente de perpendicularidad muy bajo. Todo ello en su conjunto indica que se mantiene el comportamiento prácticamente superparamagnético de los núcleos.

#### **5.3.1.4. Ensayos de recubrimiento de núcleos CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO con quitosano y glutaraldehído.**

##### **Análisis termogravimétrico.**

En la Figura 40 se presentan los gráficos de ATG de muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA que contienen distintas cantidades de agente entrecruzante y en la Tabla 21 se recogen las pérdidas de peso encontradas para cada muestra.

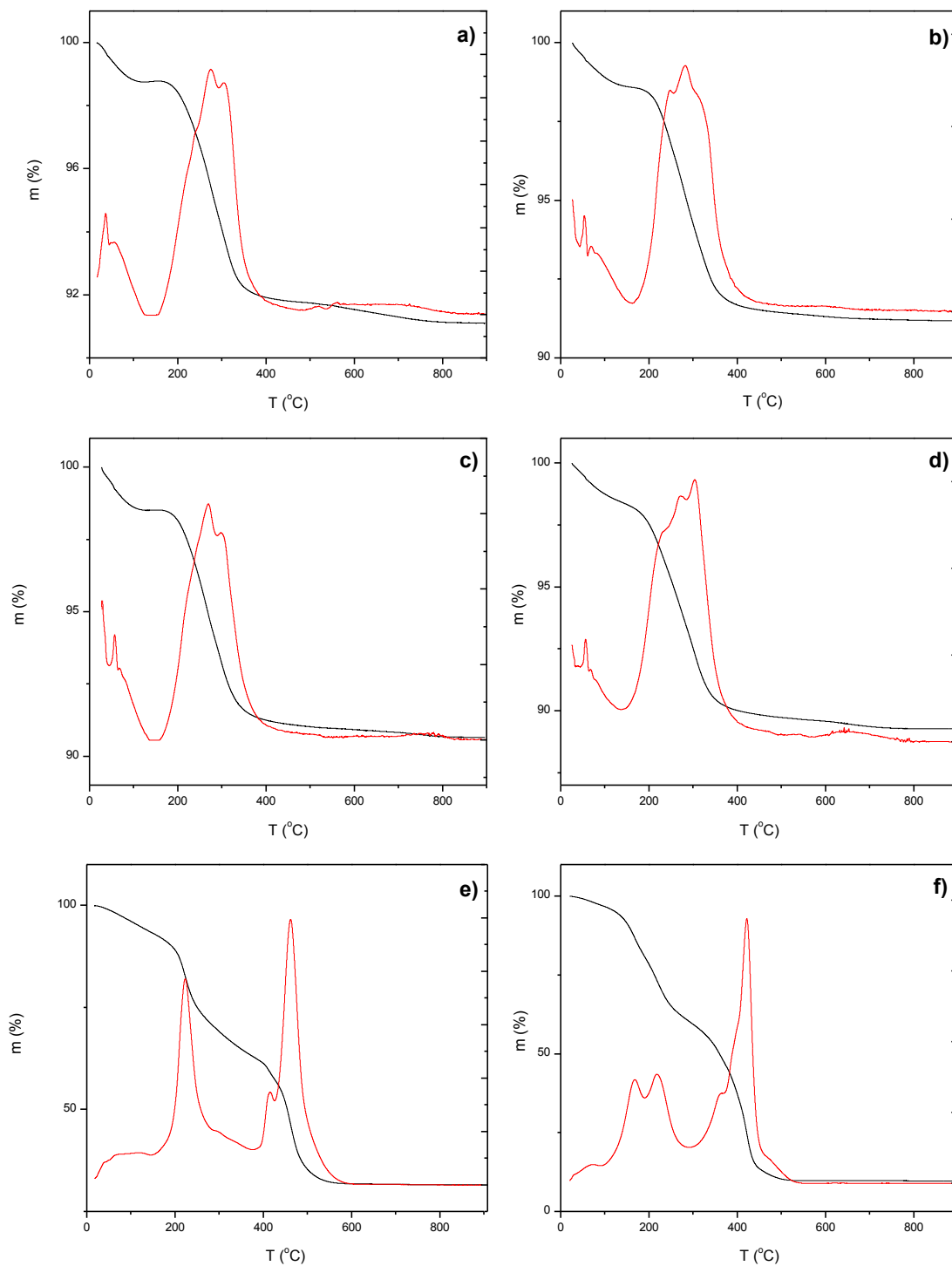


Figura 40. Diagramas de ATG (negro) y su derivada (rojo) para muestras: CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA0 (a), CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA0.5 (b), CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA0.75 (c), CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA1 (d), CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA1.5 (e) y CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA2 (f).



Tabla 21. Pérdidas de peso determinadas para muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA.

Muestra	m <sub>pérdida</sub> (%)
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AO-Q-GA0	8.88
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AO-Q-GA0.5	8.90
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AO-Q-GA0.75	9.34
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AO-Q-GA1	10.70
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AO-Q-GA1.5	68.35
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AO-Q-GA2	90.88

En todos los gráficos de ATG mostrados (Figura 40) se observa una pérdida de peso significativa entre los 150 y los 400°C. Para los nanocomposites que contienen mayor cantidad de agente entrecruzante esta pérdida, ocurrida por combustión de la coraza orgánica, es paulatina y transcurre hasta alcanzar los 600°C. Como describen Shete y col. [77], el quitosano empieza a descomponerse de manera notable a partir de los 200°C. Aunque como han reflejado Qu y col. [60], se pueden apreciar pérdidas de masa a temperaturas superiores a 500°C, cuando el quitosano se encuentra entrecruzado con glutaraldehído. Las muestras con bajos contenidos en glutaraldehído exhiben la pérdida de masa por descomposición a bajas temperaturas, mientras que, en aquellas que con altos contenido en glutaraldehído, esta pérdida sucede a temperaturas superiores. La Tabla 21 pone de manifiesto que, a mayor cantidad de agente entrecruzante en la composición de la muestra, la pérdida de masa se incrementa. Para valores bajos de glutaraldehído, las pérdidas son próximas al 10%, con un incremento progresivo de las mismas (8.88 % en la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA0 a 10.70 % en la CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA1). Sin embargo, para composiciones que contienen gran cantidad de glutaraldehído, se observa una pérdida excesiva (del 68.35 % para la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA1.5 y del 90.88% para la CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA2).

### **Espectroscopia IR.**

En la Figura 41 se presentan los espectros de infrarrojo del quitosano y de muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q que contienen distintas cantidades de agente entrecruzante.



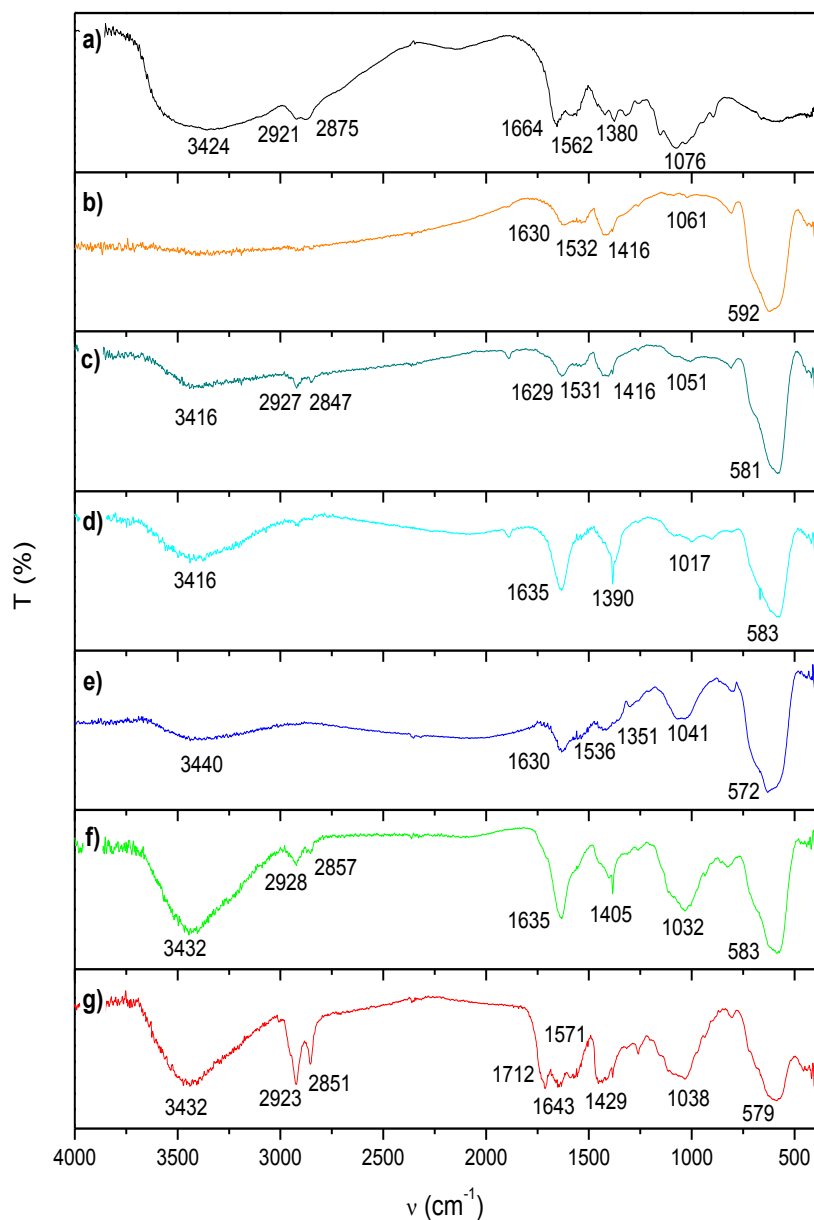


Figura 41. Espectros IR del quitosano (a) y de muestras: CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA0 (b), CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA0.5 (c), CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA0.75 (d), CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA1, CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA1.5 (f) y CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA2 (g).

Se observa un perfil semejante al del quitosano, visualizándose un aumento progresivo de la intensidad relativa de las bandas correspondientes al polímero, a medida que se incrementa la proporción de glutaraldehído encargado de ejercer como agente entrecruzante de las cadenas del polímero. En el espectro de la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA2 (Figura 41g) aparece incluso una banda adicional a 1712  $\text{cm}^{-1}$  que puede asignarse a la tensión C=O y que está relacionada con el elevado porcentaje

de glutaraldehído presente en la composición del polvo [39], algo que se ha confirmado por ATG.

### **Microscopía electrónica de transmisión.**

En la Figura 42 se exponen las imágenes de TEM de muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA. En todas las micrografías de muestras con bajos contenidos de glutaraldehído CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA0, CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA0.5 y CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA0.75 (Figura 42a-c), se observa una disposición similar de nanopartículas de 11.8 nm que se recubren con una capa homogénea y delgada de 1.2-1.3 nm de quitosano. Esta morfología es acorde con las pérdidas de materia orgánica determinadas por ATG. En la imagen de la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA1 (Figura 42d) puede visualizarse cómo la capa que rodea a las nanopartículas ha incrementado su grosor (2.7 nm).

A diferencia, en la imagen de la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA1.5 (Figura 42e) se comienza a apreciar una pérdida en la homogeneidad del recubrimiento, alternándose zonas de recubrimiento homogéneo de 2.6 nm de grosor con otras donde el quitosano se disgrega, pero sin llegar a recubrir a los núcleos magnéticos. Esta situación se ve agravada en la imagen de la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA2 (Figura 42f), donde además de observarse zonas en las que apenas se perciben nanopartículas, el grosor del recubrimiento que engloba aglomerados de nanopartículas se incrementa y pasa a ser superior a 10 nm. En muestras con altos contenidos en glutaraldehído, cabe señalar que las grandes cantidades de materia orgánica se encuentran acordes con las pérdidas de masas determinadas por ATG (CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA1.5 un 68.35 % y CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA2 un 90.88 %).

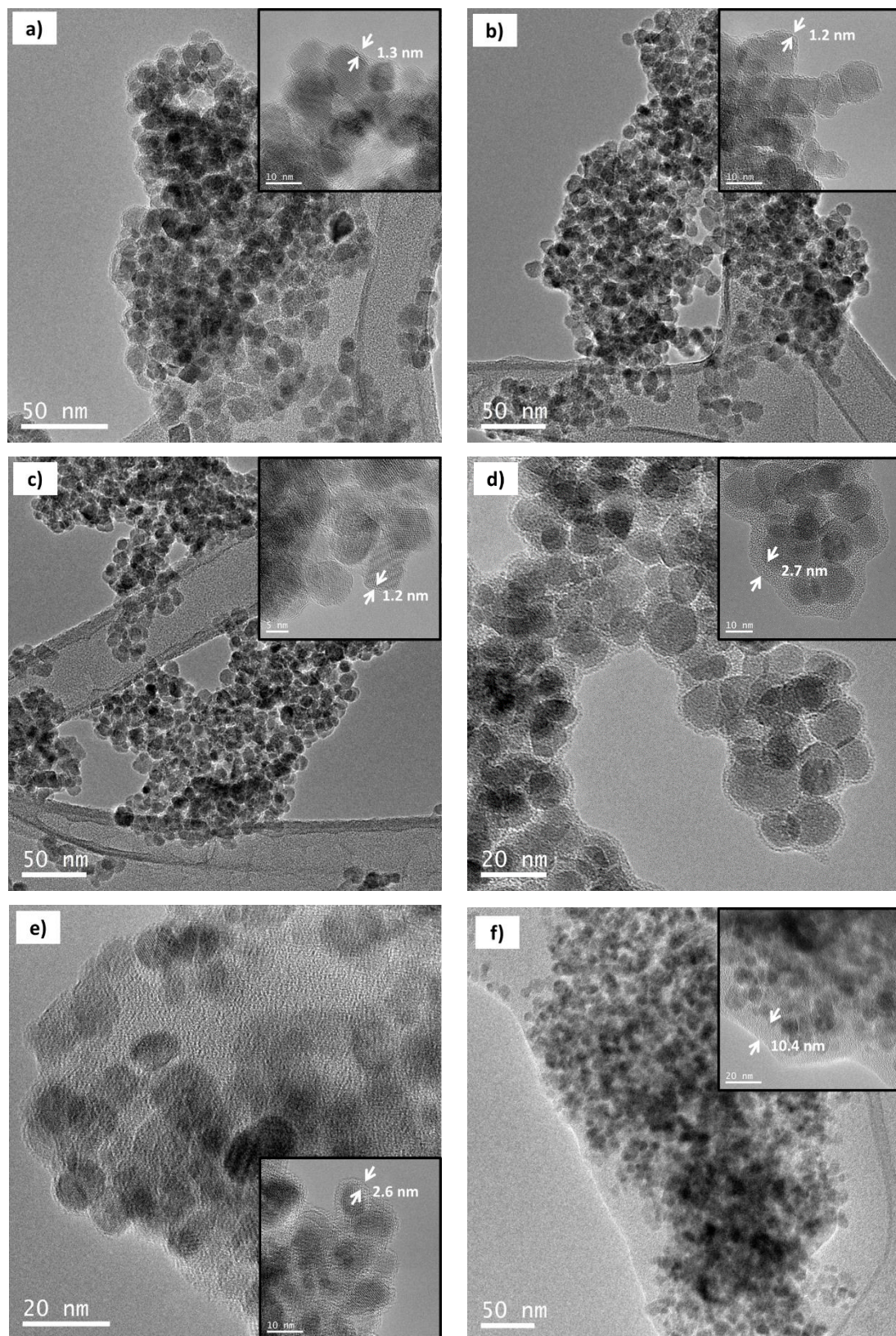


Figura 42. Imágenes TEM de muestras: CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA0 (a), CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA0.5 (b), CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA0.75 (c), CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA1 (d), CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA1.5 (e) y CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA2 (f).

### Estudios del comportamiento magnético.

En la Figura 43 se presenta la variación de la magnetización con el campo aplicado para muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q y CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA. En la Tabla 22 se muestran los parámetros magnéticos determinados..

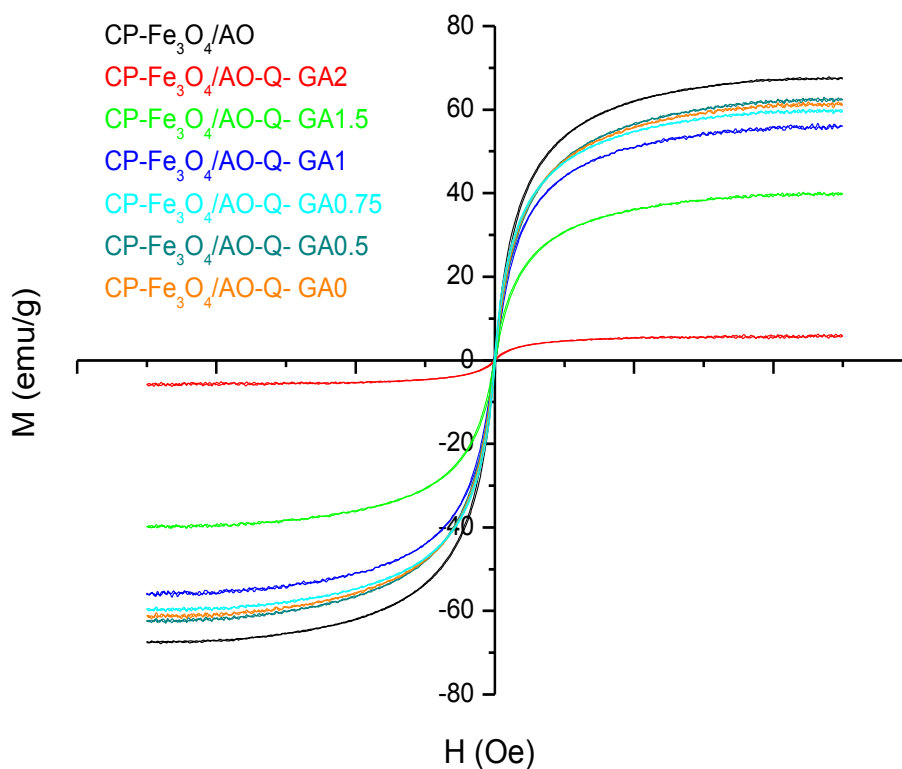


Figura 43. Variación de M vs. H para muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO y CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA.

Tabla 22. Parámetros magnéticos de muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA.

Muestra	M <sub>s</sub> (emu/g)	M <sub>r</sub> (emu/g)	% red M <sub>s</sub>	M <sub>r</sub> /M <sub>s</sub>	H <sub>c</sub> (Oe)
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AO-Q-GA0	61.21	1.39	9	0.02	9
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AO-Q-GA0.5	62.50	1.28	8	0.02	9
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AO-Q-GA0.75	59.61	1.79	12	0.03	8
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AO-Q-GA1	56.14	1.50	17	0.03	13
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AO-Q-GA1.5	39.92	0.92	41	0.02	9
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AO-Q-GA2	5.77	0.19	91	0.03	10

En la Tabla 22 se vuelve a poner de manifiesto la reducción de la magnetización a la saturación de los nanocomposites, en relación a la de los núcleos magnéticos (67.48 emu/g). También disminuye de forma progresiva el valor de  $M_s$  al incrementarse la cantidad del agente entrecruzante. Especialmente brusca es esta disminución en las muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA1.5 y CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA2, justificable por su alto contenido en materia orgánica, como se ha determinado por ATG y como se ha observado por TEM. Además, puede observarse una reducción de la magnetización remanente ( $M_r$ ), ligada a la disminución de la magnetización de saturación, ya que la relación entre ambas permanece prácticamente constante y con bajos valores, al igual que las de los núcleos. Estos valores junto con los de los campos coercitivos que, en todas las muestras, se mantienen por debajo de 15 Oe (13 Oe para el núcleo), siguen confirmando el comportamiento superparamagnético de estos nanocomposites.

### **Dispersión dinámica de luz (DLS)**

El estudio de la variación del tamaño hidrodinámico con el tiempo permite analizar el comportamiento en medio acuoso de los materiales sintetizados [78]. Estos estudios permiten decidir en relación a la posible aplicación de núcleos y nanocomposites sintetizados en disolución, análisis que resulta fundamental cuando se trata de evaluar el potencial de aplicación de algunos de los nanocomposites preparados en biomedicina.

La Figura 44 presenta la evolución del tamaño hidrodinámico con el tiempo para 0.01 g de la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO por litro de agua destilada. Se refleja un incremento del tamaño hidrodinámico con el tiempo, observándose un proceso de agregación *in situ* de la muestra suspendida con un tamaño mínimo del agregado de 175.4 nm, muy superior al encontrado por TEM para las nanopartículas que conforman la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO. Este resultado refleja la tendencia a formar agregados que presentan esas nanopartículas, debido a su alta relación superficie/volumen [79].



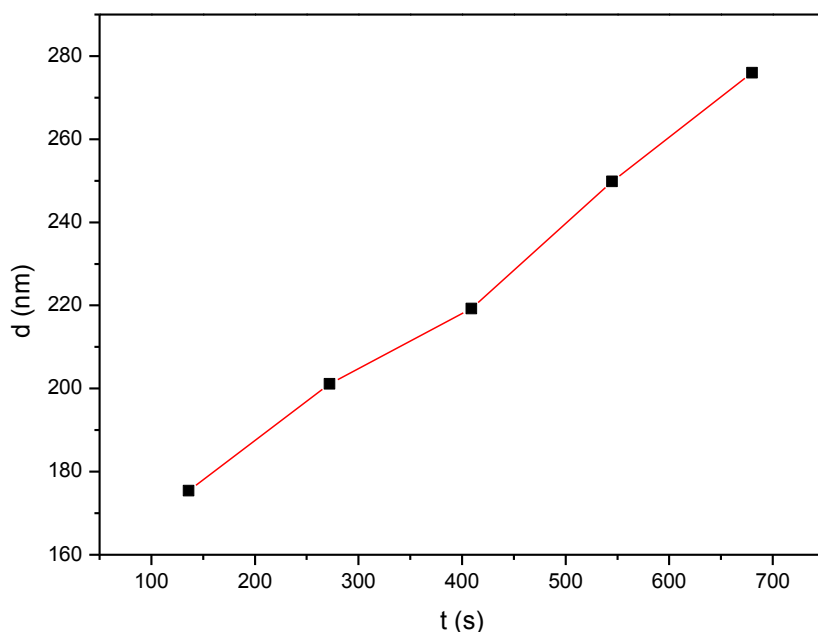


Figura 44. Variación del tamaño hidrodinámico con el tiempo para la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO.

La Figura 45 presenta la evolución del tamaño hidrodinámico con el tiempo para los nanocomposites CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA. Al igual que se ha observado en la Figura 44 para la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO, en la Figura 45 se visualiza un crecimiento del tamaño hidrodinámico con el tiempo en todas las muestras recubiertas con quitosano, originándose finalmente un proceso de agregación [79]. Sin embargo, la evolución observada se aleja de la linealidad encontrada para la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO, tendiendo a dar una curva que indica el aumento de tamaño por agregación de nanopartículas y que esa agregación se acelera con el paso del tiempo. En general, todas las muestras Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA presentan un valor de diámetro hidrodinámico superior al de la CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO. Aunque cabe señalar que para la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA1, el tamaño inicial es claramente inferior. Este fenómeno se puede explicar considerando una mejor dispersión de esta muestra en agua bajo ultrasonidos. Como se ha observado en las imágenes de TEM, para la obtención de la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA1, el volumen de glutaraldehído utilizado ha permitido el logro de un recubrimiento homogéneo de 2.7 nm; mientras que en las imágenes de las muestras que contienen mayor proporción de agente entrecruzante, se visualiza un recubrimiento no homogéneo. Por este motivo, a partir de los resultados del estudio de la evolución del tamaño hidrodinámico con el tiempo, cabe señalar que la presencia de un recubrimiento

homogéneo mejora la suspensión inicial de estas muestras, aunque no impiden su agregación con el tiempo. Del mismo modo, la ausencia de carga en el quitosano, en las condiciones de medida (pH neutro), evita la repulsión electrostática de las nanopartículas entre sí y la consiguiente estabilización coloidal [78].

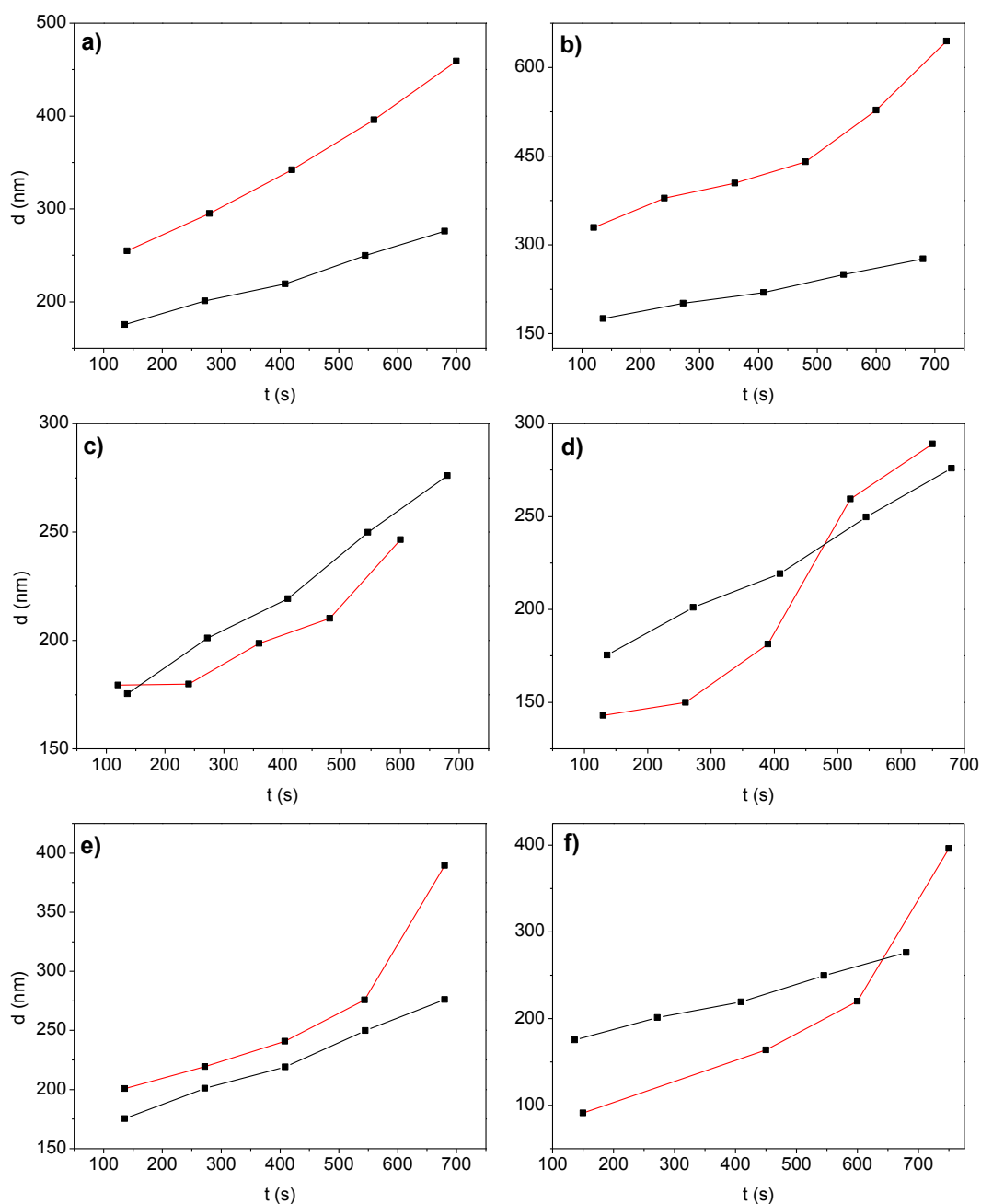


Figura 45. Variación del tamaño hidrodinámico con el tiempo para las muestras: CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA0 (a), CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA0.5 (b), CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA0.75 (c), CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA1 (d), CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA1.5 (e) y CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q-GA2 (f).

En línea negra variación para la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO.

### 5.3.1.5. Ensayos de recubrimiento de núcleos CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q con control del tiempo de reacción.

#### Análisis termogravimétrico.

En la Figura 46 se presentan los gráficos de ATG de muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q y en la Tabla 23 se recogen las pérdidas de peso encontradas para cada muestra.

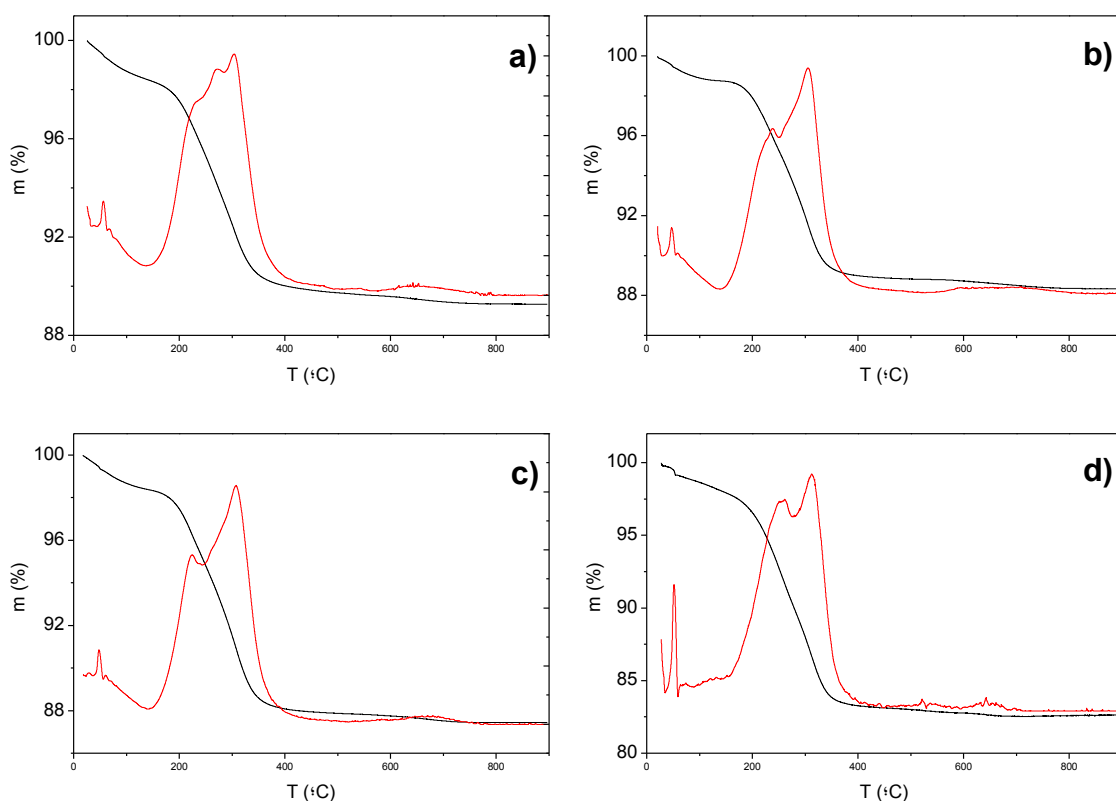


Figura 46. Diagramas de ATG (negro) y su derivada (rojo) para muestras: CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q3 (a), CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q6 (b), CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q12(c) y CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q18 (d).).

Tabla 23. Pérdidas de peso determinadas en muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q.

Muestra	m <sub>perdida</sub> (%)
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AO-Q3	10.70
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AO-Q6	11.64
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AO-Q12	12.55
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AO-Q18	17.36



Los diagramas de ATG mostrados en la Figura 46 reflejan una pérdida de materia orgánica elevada entre 150 y 400°C, correspondiente al recubrimiento de quitosano [77]. En la Tabla 23 se observa que estas pérdidas aumentan paulatinamente a medida que se incrementó el tiempo empleado para conseguir un recubrimiento adecuado del núcleo CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO con quitosano. Esta diferencia se hace más notable al pasar de 12 a 18 horas de tiempo empleado en la reacción de recubrimiento.

### **Espectroscopia IR**

En la Figura 47 se presentan los espectros de infrarrojo del quitosano y de muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q obtenidas incrementando el tiempo de la reacción de recubrimiento con quitosano. Se observan las bandas típicas del quitosano junto con la banda propia M-O de las espinelas en el entorno de los 600 cm<sup>-1</sup>. A diferencia de lo que se ha observado en espectros de infrarrojo de muestras con diferente contenido en glutaraldehído, en estos espectros se visualiza un perfil muy semejante, no apreciándose un aumento significativo de la intensidad relativa de las bandas.

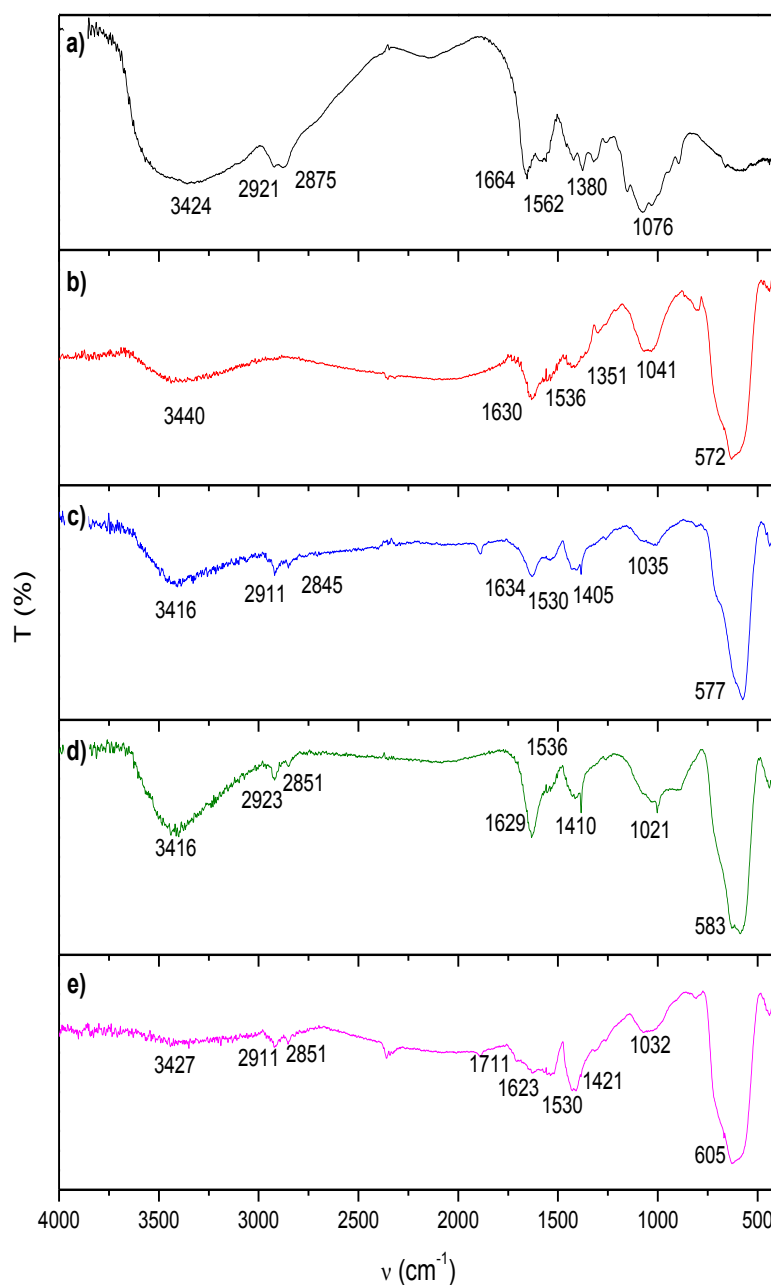


Figura 47. Espectros IR del quitosano (a) y de muestras: CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q3 (b), CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q6 (c), CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q12 (d) y CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q18 (e).

### **Microscopía electrónica de transmisión.**

En la Figura 48 se presentan las imágenes de TEM de polvos CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q sintetizados incrementando el tiempo de la reacción de recubrimiento con quitosano.

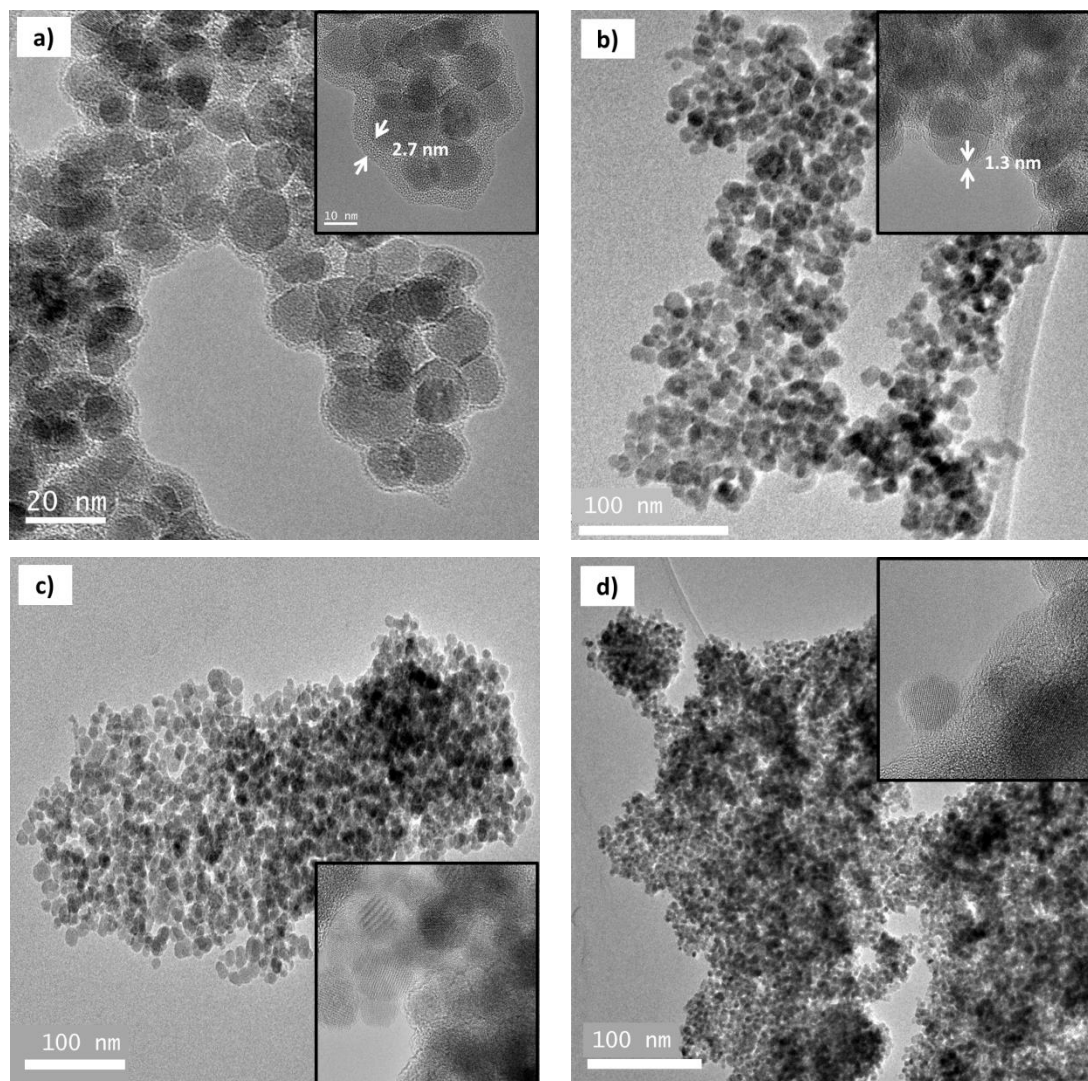


Figura 48. Imágenes TEM de muestras: CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q3 (a), CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q6 (b), CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q12 (c) y CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q18(d).

En las imágenes de la Figura 48 se visualiza cómo cambia la distribución del polímero y la de las nanopartículas magnéticas. En la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q3 (Figura 48a) se observa recubrimiento homogéneo de materia orgánica de 2.7 nm de grosor en el entorno de partículas de 11.8 nm, mientras que para la CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q6 (Figura 48b) este recubrimiento superficial es inferior. En la ampliación se visualiza parte de materia orgánica entre las partículas. Esta distribución se hace más notable en las muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q12 y CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q18, cuyas imágenes dejan ver cómo el polímero prácticamente desaparece de la superficie para intercalarse entre los núcleos. También se observa la formación de agregados de gran tamaño, llegando hasta los 500 nm en la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q12) y a varias micras en la CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q18. La razón de

esta agregación puede estar basada en la actuación del quitosano presente entre partículas que, operando a modo de puente, da lugar a un proceso de floculación [78].

### **Estudios del comportamiento magnético.**

En la Figura 49 se presenta la variación de la magnetización con el campo aplicado de muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q y la Tabla 24 se resumen los parámetros magnéticos más relevantes determinados de tales representaciones.

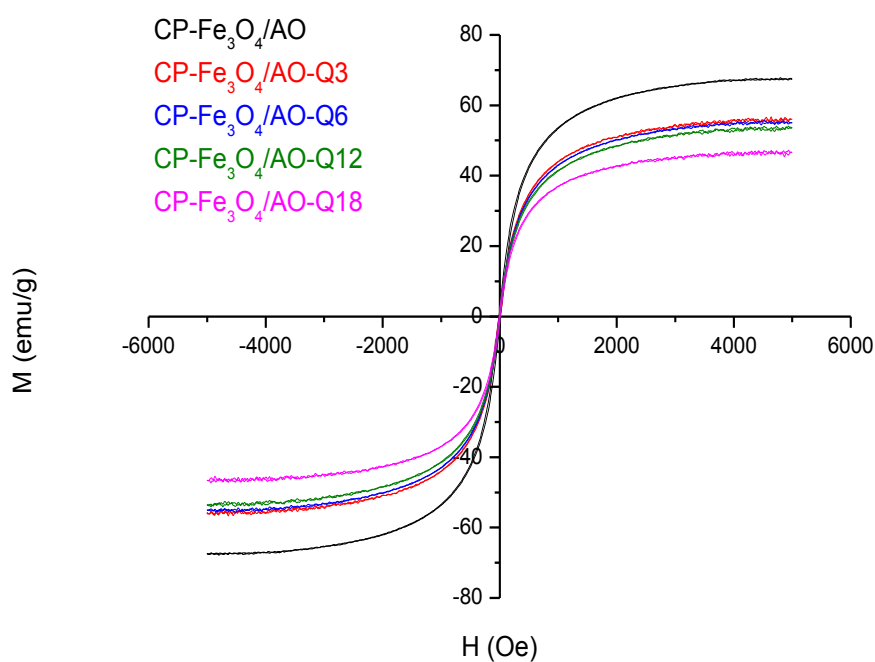


Figura 49. Variación de M vs. H de muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO (negro) y CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q.

Tabla 24. Parámetros magnéticos de muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q.

Muestra	$M_s$ (emu/g)	% red $M_s$	$H_c$ (Oe)	$M_r$ (emu/g)	$M_r/M_s$
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AO-Q3	56.14	17	13	1.50	0.03
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AO-Q6	55.04	18	9	1.23	0.02
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AO-Q12	53.54	21	8	1.35	0.03
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AO-Q18	46.62	31	9	1.31	0.03

Al igual que se ha observado en los nanocomposites descritos previamente, un recubrimiento de los núcleos con quitosano reduce la magnetización a la saturación (Tabla 24), con respecto a la de los núcleos (67.48 emu/g). Y más cuanto más tiempo se invierte en la reacción de recubrimiento, más contenido de polímero contendrá el nanocomposite resultante, tal y como se ha determinado por ATG y se ha visualizado en las micrografías de TEM. Por consiguiente, más bajo será el valor de  $M_s$ . El comportamiento superparamagnético de los nanocomposites sintetizados también se pone en evidencia por los bajos valores de los campos coercitivos ( $H_c$ ) y a partir del cociente de perpendicularidad ( $M_r/M_s$ ) que, en todas las muestras, se mantiene por debajo de 0.05.

### **Dispersión dinámica de luz (DLS)**

La Figura 50 expone la variación del tamaño hidrodinámico con el tiempo de muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO y CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q. Se incluye la comparativa con el núcleo CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO. Se observa un aumento del diámetro hidrodinámico con el tiempo que indica un proceso de agregación de las partículas, Esta variación es semejante a la visualizada en muestras recubiertas con quitosano que se preparan con adición de diferentes contenidos de glutaraldehído (Figura 45). Cabe resaltar que, para todas las muestras, el tamaño hidrodinámico que se registra a tiempos cortos es inferior al que muestran los núcleos aislados, lo que indica que la dispersión se mejora en dicho intervalo. En la mayoría de los casos, el tamaño de los nanocomposites crece a mayor velocidad que el de los respectivos núcleos, llegando a superar su tamaño a tiempos largos. Sin embargo, el nanocomposite muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q6 se presenta como una excepción, observándose en la Figura 45b, una agregación semejante a la del núcleo CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO. Este crecimiento más pausado hace que, a priori, sea el mejor candidato para su uso en suspensiones aplicables en biomedicina.

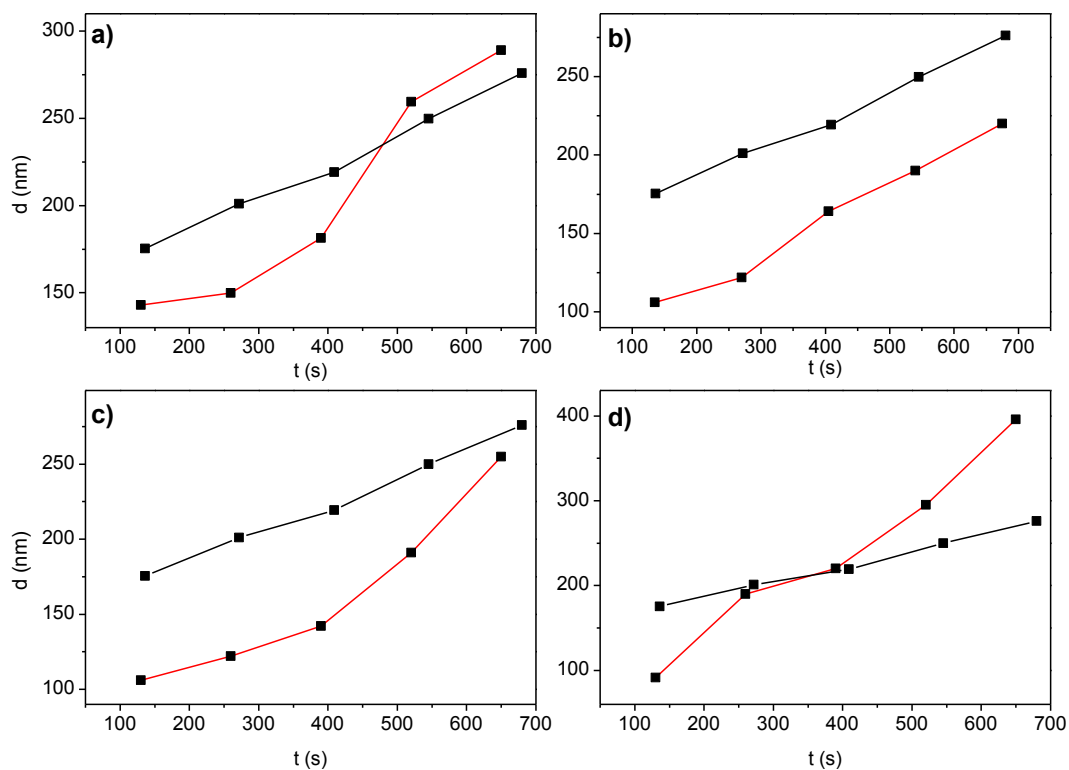


Figura 50. Variación del tamaño hidrodinámico con el tiempo para las muestras: CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q3 (a), CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q6 (b), CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SO-Q12 (c) y CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-Q18 (d). En línea negra, variación para la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO.

### 5.3.2. Estudio de nanocomposites MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@polietilenglicol.

#### Espectroscopia IR.

En la Figura 51 se exponen los espectros de infrarrojo del polietilenglicol (PEG) y de muestras CP-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-PEG. Espectros semejantes a los registrados en la Figura 51 se han descrito por Khanna [56] y Covaliu [80].

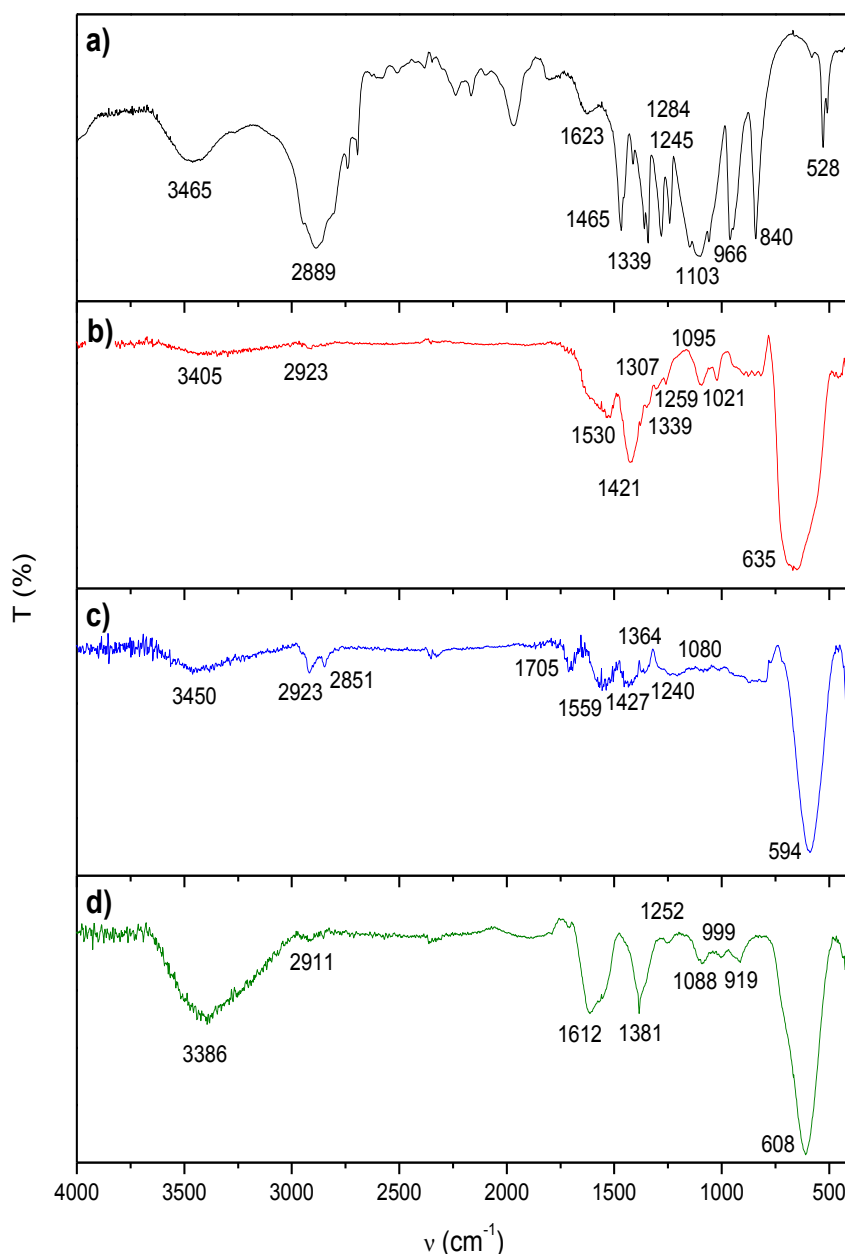


Figura 51. Espectros IR del PEG (a) y de muestras: CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-PEG (b), CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-PEG (c) y CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-PEG (d).

En la Figura 51a se pueden observar las bandas características de cadenas alquílicas: una señal ancha centrada a 2889  $\text{cm}^{-1}$  que engloba las tensiones del enlace C-H de los grupos metilo y metileno, a 1465 y 1339  $\text{cm}^{-1}$  las bandas asignables a flexiones simétricas y asimétricas del CH<sub>2</sub>, a 1245  $\text{cm}^{-1}$  y 966  $\text{cm}^{-1}$  las de aleteo o *wagging* en el plano y fuera del plano del CH<sub>2</sub> y a 840  $\text{cm}^{-1}$  la banda que puede atribuirse a la tensión de enlace C-C. También se visualizan bandas asignables a la tensión O-H (3465  $\text{cm}^{-1}$ ), a

la flexión O-H ( $1623\text{ cm}^{-1}$ ) y a la tensión C-O-C ( $1103\text{ cm}^{-1}$ ) [61]. Esta última posee una intensidad apreciable por el elevado número de enlaces de este tipo que unen a los monómeros que forman la cadena polimérica.

Cuando se consideran los espectros de los nanocomposites (Figuras 51b, c y d), se observa la banda en el entorno de los  $600\text{ cm}^{-1}$  asignable a los enlaces M-O de la estructura tipo espinela [44]. Además, se aprecia un ligero desplazamiento de las bandas asignables al polietilenglicol hacia menores frecuencias. Este efecto es especialmente notable en las señales que se asignan al grupo hidroxilo: tensión O-H (visualizada en el espectro del PEG a  $3465\text{ cm}^{-1}$ ) y que en el espectro IR de las muestras pasa a observarse a  $3405\text{ cm}^{-1}$  (CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-PEG), a  $3450\text{ cm}^{-1}$  (CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-PEG) y a  $3386\text{ cm}^{-1}$  (CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-PEG) y la de flexión O-H (observada en el espectro del PEG a  $1623\text{ cm}^{-1}$ ) y que pasa a visualizarse a  $1530\text{ cm}^{-1}$  (muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-PEG), a  $1559\text{ cm}^{-1}$  (CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-PEG) y  $1612\text{ cm}^{-1}$  (CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-PEG). También se ve afectada la banda asignable a los enlaces C-O-C, que se desplaza por debajo de los  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Cabe pensar que los desplazamientos observados, asignables a bandas de grupos oxigenados, pueden ocurrir como consecuencia de la coordinación de estos grupos a la superficie de las nanopartículas magnéticas.

### **Microscopía electrónica de transmisión.**

La Figura 52 presenta las imágenes de TEM de muestras CP-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-PEG. Estas micrografías revelan la presencia de una sustancia amorfa en la superficie de nanopartículas de 11.7 nm (muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-PEG), 13.5 nm (muestra CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-PEG) y 9.1 nm (muestra CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-PEG). En las imágenes de la Figuras 52a y 52c, las nanopartículas se rodean de un recubrimiento homogéneo de material polimérico de entre 2.5 y 2.8 nm respectivamente. A diferencia, en la micrografía de la muestra CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-PEG (Figura 52b) se observa la dispersión de las nanopartículas dentro de la matriz de PEG, pero no un recubrimiento de espesor continuo.



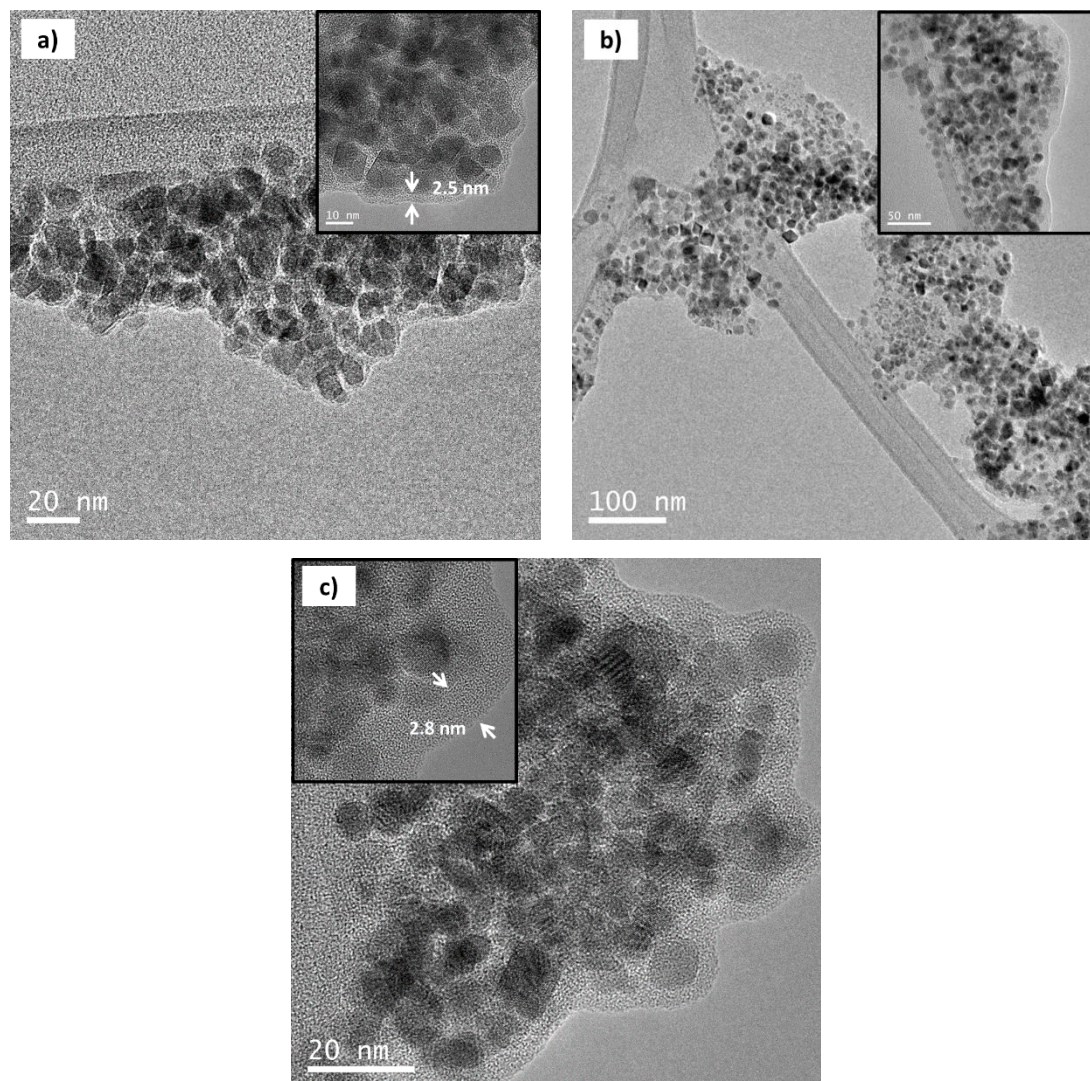


Figura 52. Imágenes TEM de muestras: CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-PEG (a), CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-PEG (b) y CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-PEG (c).

En la bibliografía se muestran algunos ejemplos de nanocomposites equivalentes a los aquí tratados y, en este sentido, algunos autores han descrito: el recubrimiento con PEG de nanopartículas de magnetita de 3 nm (Park y col [81]), la dispersión de nanopartículas de ferrita de cobalto dentro de la matriz del PEG (Baldi y col. [82]), la síntesis de un nanocomposite de ferrita de cobalto con un recubrimiento de 0.95 nm de espesor (Covaliu y col [80]) o el recubrimiento con PEG de nanopartículas de ferrita de níquel de 5 nm (Shultz y col. [83]). A diferencia de lo que se narra en esos artículos, en la investigación que aquí se describe no se hizo necesaria la funcionalización de los núcleos magnéticos para proceder a la incorporación de los recubrimientos. Estrategia

comúnmente utilizada y que recurre al anclaje de grupos silano o ácido carboxílico antes de proceder al recubrimiento con polietilenglicol.

### Estudios del comportamiento magnético.

La Figura 53 presenta la variación de la magnetización  $M$  con el campo aplicado  $H$  para muestras CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AO}$  y CP- $\text{MFe}_2\text{O}_4/\text{AO-PEG}$ . En la Tabla 25 se exponen los parámetros magnéticos determinados a partir de esas representaciones.

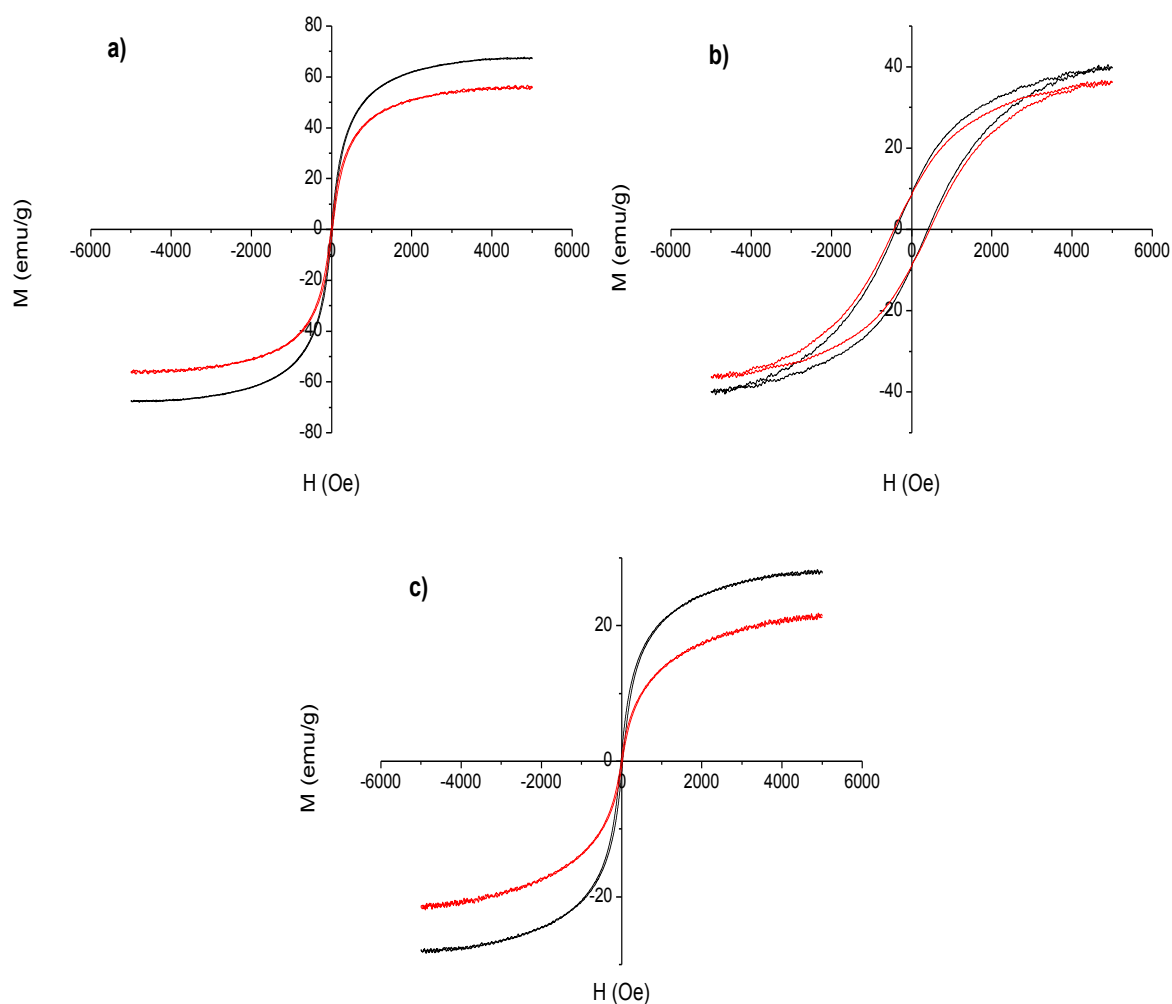


Figura 53. Variación de  $M$  vs.  $H$  para muestras CP- $\text{MFe}_2\text{O}_4/\text{AO}$  (negro) y recubiertas con PEG (rojo) CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AO-PEG}$  (a), CP- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AO-PEG}$  (b) y CP- $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{AO-PEG}$  (c).

Tabla 25. Parámetros magnéticos de muestras CP-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-PEG.

Muestra	M <sub>s</sub> (emu/g)	M <sub>s</sub> * (emu/g)	% red M <sub>s</sub>	H <sub>c</sub> * (Oe)	H <sub>c</sub> (Oe)	M <sub>r</sub> (emu/g)	M <sub>r</sub> /M <sub>s</sub>
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AO-PEG	56.07	67.48	17	14	16	2.43	0.04
CP-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /AO-PEG	36.09	39.96	10	400	448	8.64	0.24
CP-NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /AO-PEG	21.39	27.66	21	22	15	0.63	0.03

M<sub>s</sub>\*: magnetización a la saturación de los núcleos precursores.

H<sub>c</sub>\*: campo coercitivo de los núcleos MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

La magnetización a la saturación de los núcleos magnéticos (M<sub>s</sub>\*) se reduce con la incorporación del recubrimiento de PEG. Esta reducción es menor en la muestra CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-PEG, lo que resulta justificable considerando la imagen TEM (Figura 52b), donde sólo se observa una dispersión de las nanopartículas dentro de la matriz de PEG y no existe recubrimiento. Este resultado es más pobre que el obtenido por De Palma y col [84], que encuentran una reducción del 71% y lo explican en base a la funcionalización previa de las nanopartículas consiguiendo así un espesor de recubrimiento apreciable.

En las muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-PEG y CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-PEG la reducción (% red M<sub>s</sub>) es más acusada debido a la presencia del recubrimiento con PEG. Estos valores son comparables a los encontrados por Cheraghipour y col. [85].

Considerando los valores de campo coercitivo H<sub>c</sub>, magnetización remanente M<sub>r</sub> y cociente de perpendicularidad, se observa un comportamiento semejante al de los núcleos: las muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-PEG y CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-PEG presentan un comportamiento superparamagnético y ferrimagnético la CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-PEG.

### 5.3.3. Estudio de nanocomposites MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@alcohol polivinílico.

#### Espectroscopia IR.

En la Figura 54 se presentan los espectros de infrarrojo del alcohol polivinílico y de muestras CP-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-PVA.

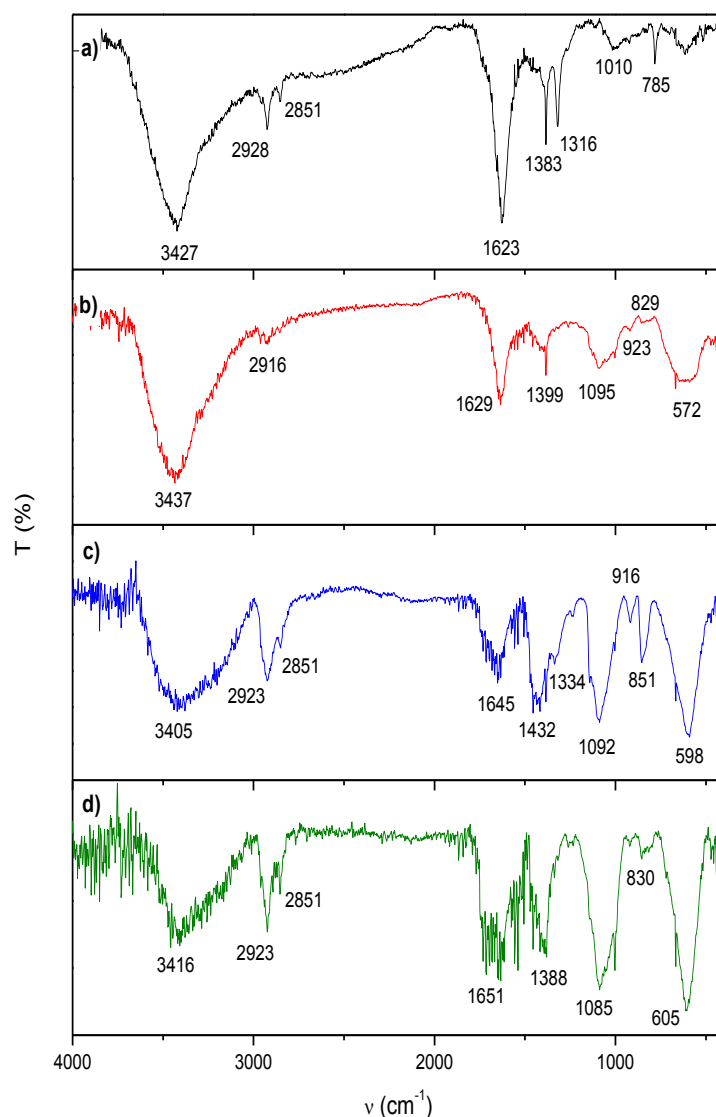


Figura 54. Espectros IR del PVA (a) y de muestras: CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-PVA (b), CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-PVA (c) y CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-PVA (d).

En la Figura 54a pueden observarse las bandas del alcohol polivinílico: a  $2928 \text{ cm}^{-1}$  y  $2851 \text{ cm}^{-1}$  se aprecian bandas asignables a las tensiones C-H de la cadena alifática y a  $1383 \text{ cm}^{-1}$  la banda atribuible a la flexión del CH<sub>2</sub>, también se encuentran bandas características de grupos hidroxilo (a  $3427 \text{ cm}^{-1}$  asignable a la tensión O-H, a  $1623 \text{ cm}^{-1}$  atribuible a la flexión O-H y a  $1316$  y  $1010 \text{ cm}^{-1}$  asignables a la deformación en el plano O-H y a las tensiones C-OH) [39].

Cuando se analizan los espectros IR de muestras CP-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-PVA, se aprecian perfiles de bandas similares a las observadas en el espectro del PVA, aunque también se destaca a unos  $600 \text{ cm}^{-1}$  la banda asignable al enlace M-O, característica de las espinelas

inversas. Estos espectros que son similares a los registrados y descritos por otros autores [73, 86, 87], confirman las asociaciones de los diferentes núcleos magnéticos con PVA.

### **Microscopía electrónica de transmisión**

En la Figura 55 se presentan las imágenes de TEM de muestras CP-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-PVA. En la micrografía de la CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-PVA (Figura 55a) se aprecia la presencia de grandes agregados de partículas de 11.7 nm rodeados de una capa espesa y homogénea de 35 nm grosor. En las imágenes de las muestras CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-PVA y CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-PVA (Figuras 55b y c), las nanopartículas de tamaño 13.2 y 9.1 nm se distribuyen dispersas dentro de una matriz de PVA.

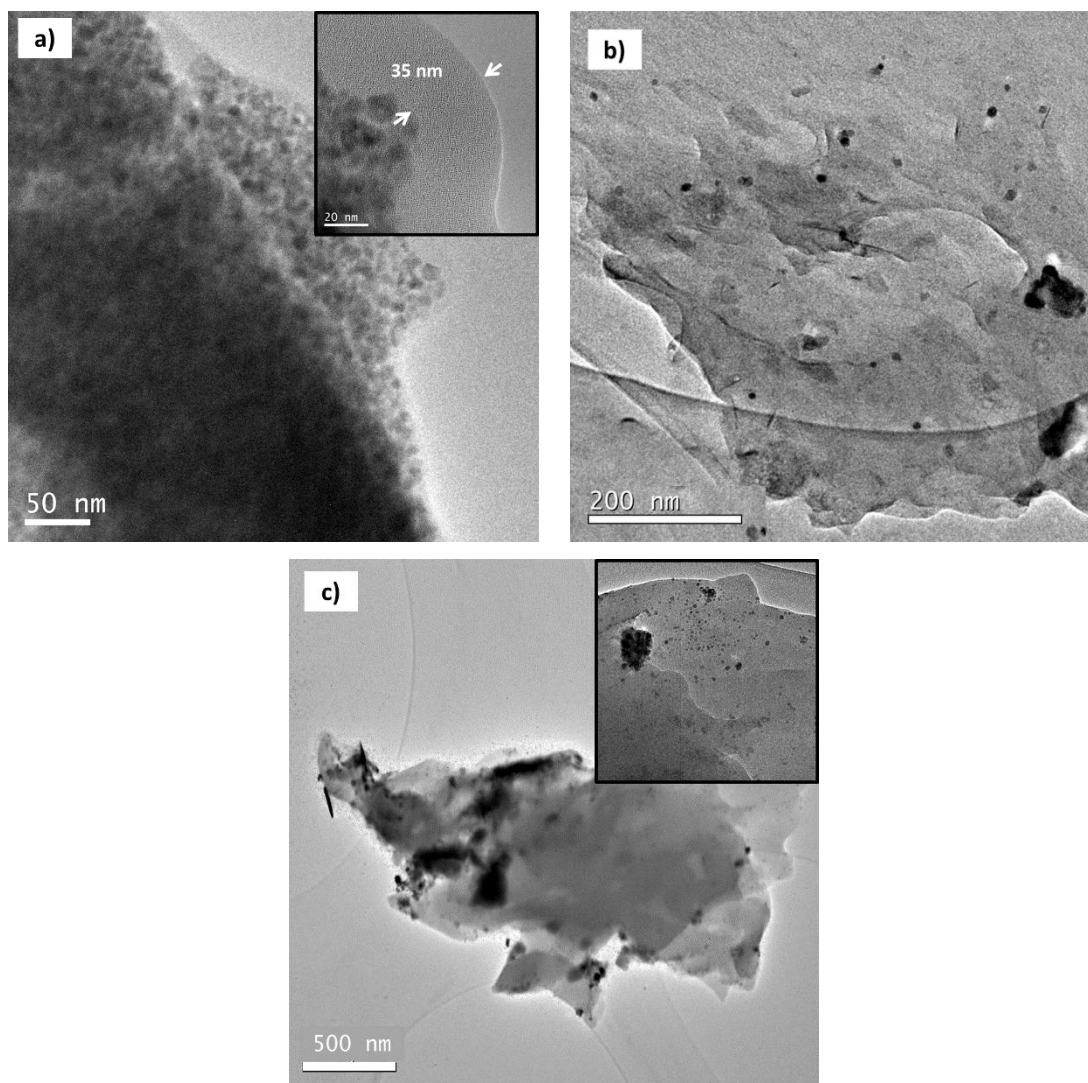


Figura 55. Imágenes TEM de muestras: CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-PVA (a), CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-PVA (b) y CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-PVA (c).

### Estudios del comportamiento magnético.

En la Figura 56 se presentan las gráficas de variación de la magnetización  $M$  con el campo aplicado  $H$  de muestras CP-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO y CP-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-PVA y en la Tabla 26 se recogen los parámetros magnéticos determinados de tales representaciones gráficas.

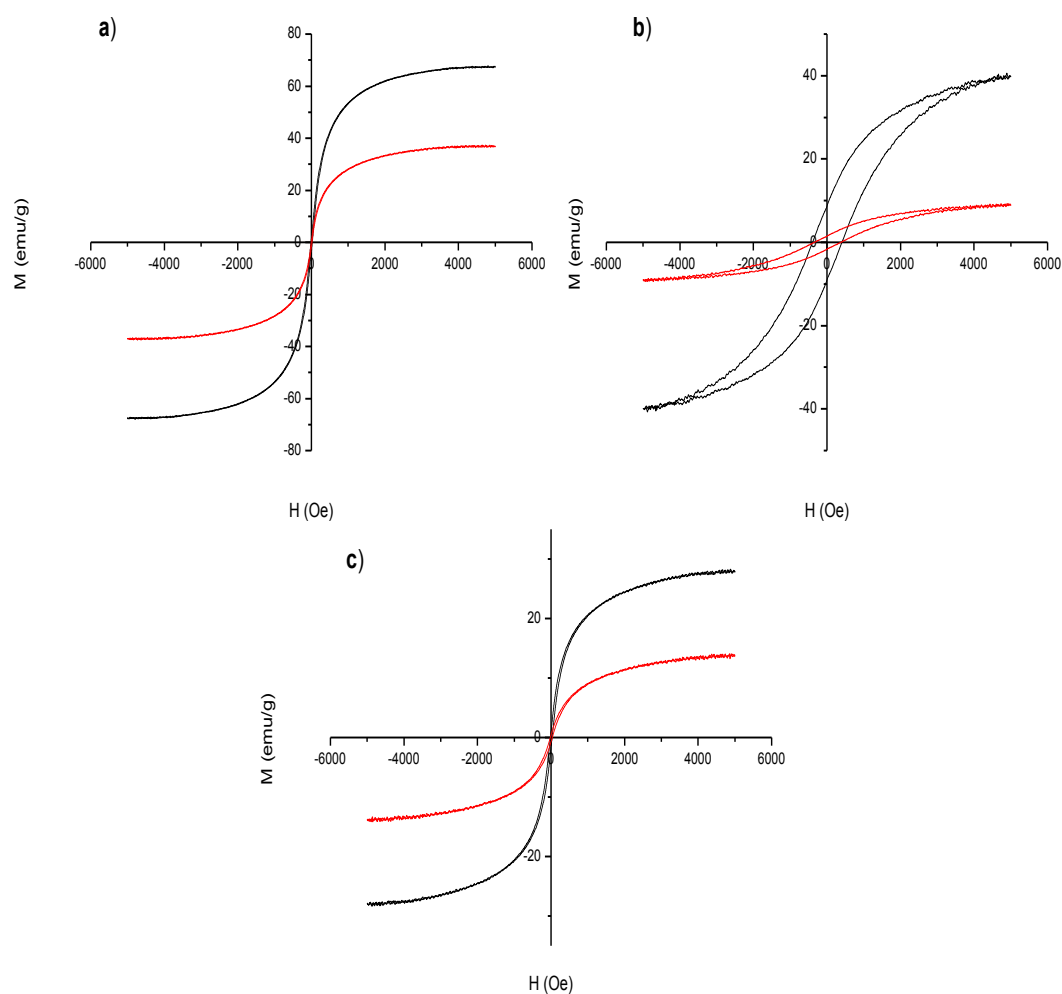


Figura 56. Variación de  $M$  vs.  $H$  de muestras CP-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO (negro) y CP-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-PVA (rojo).



Tabla 26. Parámetros magnéticos de CP-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-PVA.

Muestra	M <sub>s</sub> (emu/g)	M <sub>s</sub> * (emu/g)	% red M <sub>s</sub>	H <sub>c</sub> * (Oe)	H <sub>c</sub> (Oe)	M <sub>r</sub> (emu/g)	M <sub>r</sub> /M <sub>s</sub>
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AO-PVA	36.91	67.48	45	14	9	1.19	0.03
CP-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /AO-PVA	9.03	39.96	77	400	368	1.54	0.17
CP-NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /AO-PVA	13.81	27.66	50	22	25	0.59	0.04

M<sub>s</sub>\*: magnetización a la saturación de los núcleos precursores.

H<sub>c</sub>\*: campo coercitivo de los núcleos MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

En relación a la magnetización a la saturación de los núcleos, se aprecia en la Tabla 26 una reducción notable de M<sub>s</sub> para las tres muestras, lo que es justificable en base a la gran cantidad de polímero presente como muestran las imágenes de TEM. No obstante, estas reducciones son inferiores que las descritas por Albornoz y col. [88], Abu-Much y col. [89] o Wang y col. [90], cuando estudian dispersiones de magnetita en matrices de PVA, o por Sindhu y col. [91] en nanocomposites de núcleos de ferrita de níquel sintetizados por autocombustión con diferentes cantidades de PVA. Sin embargo, sí que resultan superiores a las recogidas por Rashidi y col. [92] al estudiar un nanocomposite de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PVA obtenido por vía mecánica.

Así mismo, los valores de campos coercitivos (H<sub>c</sub>), magnetización remanente (M<sub>r</sub>), y coeficiente de perpendicularidad indican un comportamiento prácticamente superparamagnético para las muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-PVA y CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-PVA y ferrimagnético para la CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-PVA. Resultado que pone de manifiesto que, aunque la respuesta magnética de las asociaciones núcleo-PVA es más débil, siguen conservando el mismo comportamiento magnético que el de los respectivos núcleos.

### 5.3.4. Estudio de nanocomposites MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ poli(metacrilato de 2-hidroxietilo).

#### Espectroscopia IR.

La Figura 57 exhibe los espectros de infrarrojo de poli(metacrilato de 2-hidroxietilo) PHEMA y de muestras CP-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-PHEMA. Bach [93] y Sagdegh [94] han descrito espectros semejantes en materiales que incorporan PHEMA.

En el espectro del PHEMA (Figura 57a) puede observarse una banda ancha a  $3455\text{ cm}^{-1}$  que puede atribuirse a la presencia de grupos hidroxilo y otra a  $1636\text{ cm}^{-1}$  asignable a la flexión del enlace O-H. También se observa una banda a  $1077\text{ cm}^{-1}$  atribuible al enlace C-OH. Con respecto a las bandas correspondientes a la cadena hidrocarbonada, destacan: la tensión de los grupos  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$  ( $2956\text{ cm}^{-1}$ ), las flexiones simétrica y asimétrica del  $\text{CH}_2$  ( $1455$  y  $1384\text{ cm}^{-1}$ ) y el balanceo o *rocking* a  $748\text{ cm}^{-1}$ . En la estructura del PHEMA destaca la presencia de grupos ésteres que, en el espectro, se ven reflejados por la presencia de la tensión  $\text{C}=\text{O}$  ( $1724\text{ cm}^{-1}$ ), la tensión C-O ( $1263\text{ cm}^{-1}$ ) y la flexión C-O-C ( $1164\text{ cm}^{-1}$ ).

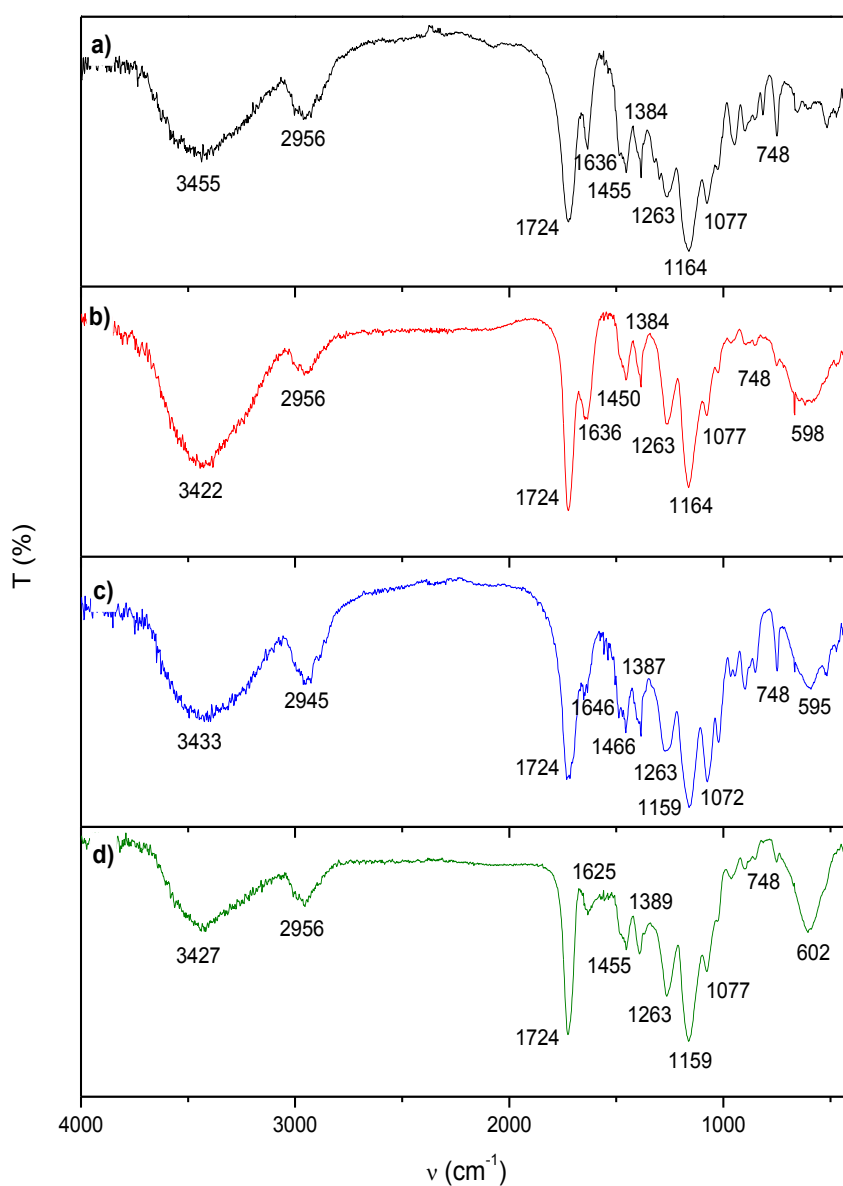


Figura 57. Espectros IR del PHEMA (a) y de muestras: CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AO- PHEMA (b), CP- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /AO- PHEMA (c) y CP- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ /AO- PHEMA (d).



La visualización de las bandas del PHEMA y de la banda M-O en el entorno de los  $600\text{ cm}^{-1}$ , característica de los núcleos magnéticos, pone de manifiesto la asociación núcleo magnético-polímero en todos los espectros de infrarrojo de muestras CP-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-PHEMA

### **Microscopía electrónica de transmisión.**

En la Figura 58 se exponen las imágenes de TEM de muestras CP-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-PHEMA. En la micrografía de la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-PHEMA (Figura 58a), por simple inspección visual, puede apreciarse la dispersión de pequeños agregados de partículas de 11.7 nm inmersos en una matriz polimérica. Pero cuando esta imagen se amplía, se distinguen pequeñas formaciones globulares en las que las nanopartículas parecen dispersarse de manera individualizada. En las imágenes de las muestras CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-PHEMA y CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-PHEMA (Figura 58b y c), también se vuelve a visualizar una distribución del polímero en forma globular, dispersándose los núcleos magnéticos de 13.4 y 9.2 nm respectivamente, en el interior de esos globos. Esta tendencia del PHEMA a presentar una morfología esférica fue también descrita por Horák y col. [95] al abordar el estudio de diversos óxidos metálicos.

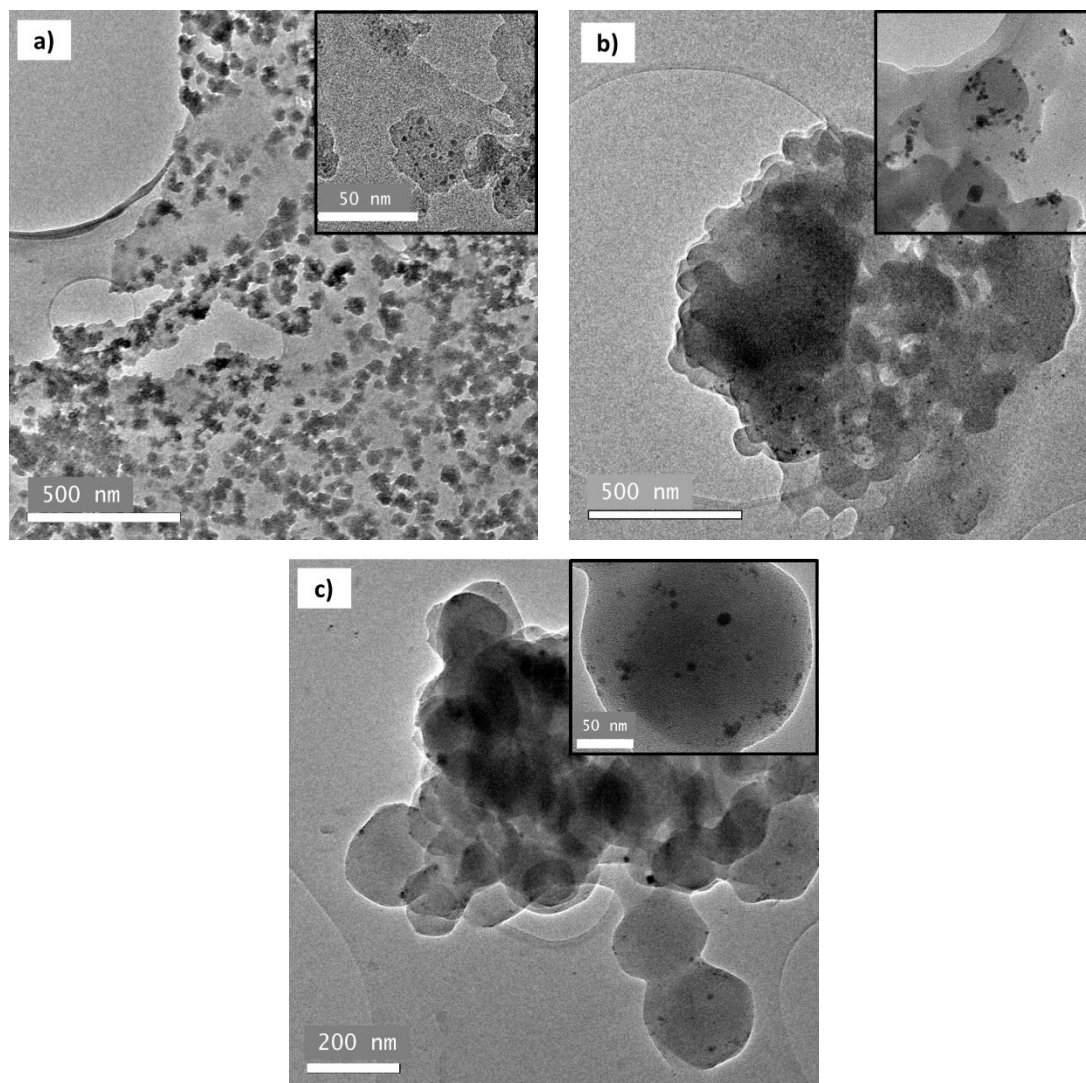


Figura 58. Imágenes TEM de muestras: CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-PHEMA (a), CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-PHEMA (b) y CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-PHEMA (c).

### **Estudios del comportamiento magnético.**

En la Figura 59 se presentan las gráficas de la variación de la magnetización  $M$  con el campo aplicado  $H$  de muestras CP-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO y CP-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-PHEMA y en la Tabla 27 los parámetros extraídos de tales representaciones.

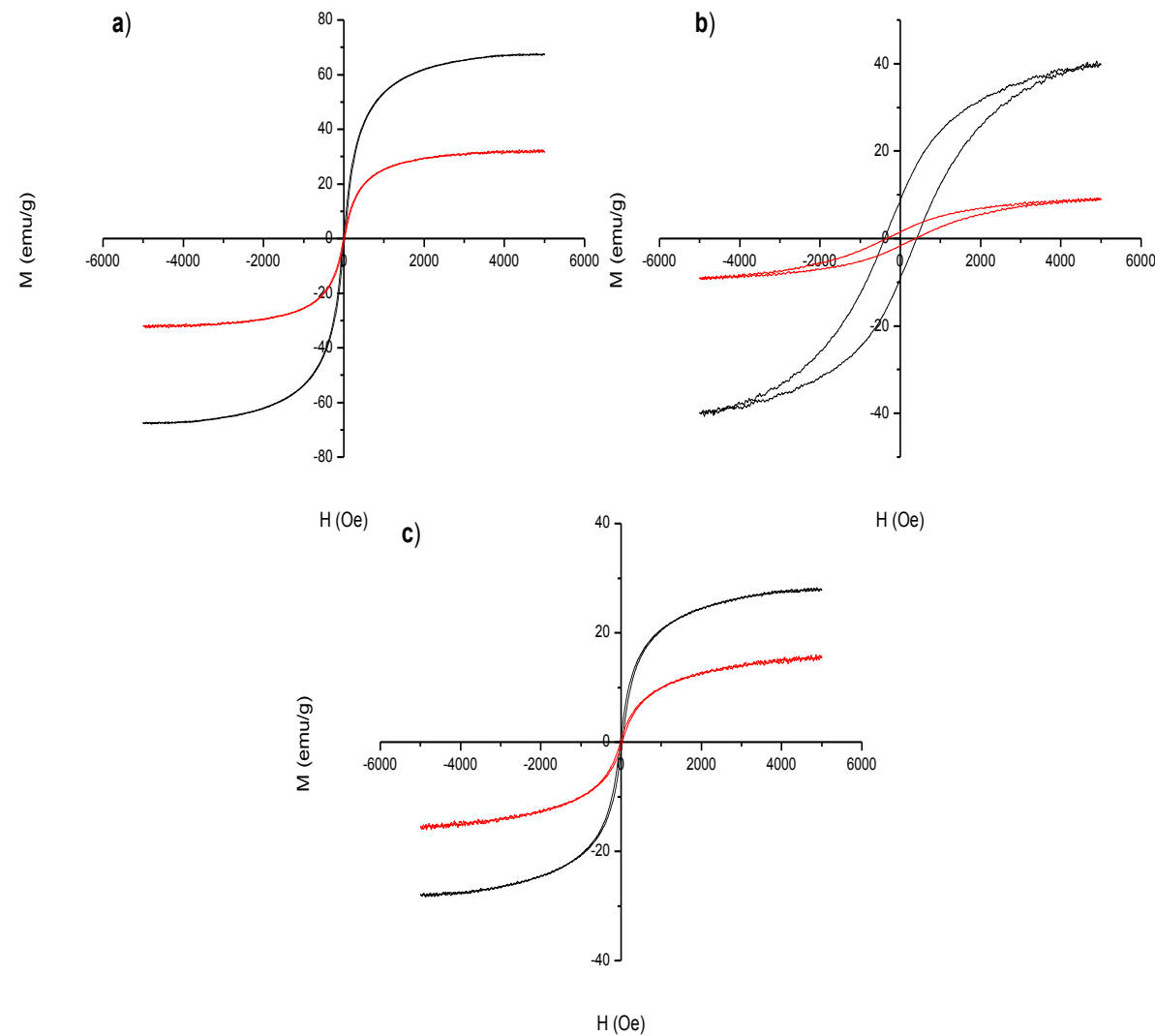


Figura 59. Variación de M vs. H de muestras CP-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO (negro) y CP-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-PHEMA (rojo).

Tabla 27. Parámetros magnéticos de muestras CP-MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-PHEMA.

Muestra	M <sub>s</sub> (emu/g)	M <sub>s</sub> <sup>*</sup> (emu/g)	% red M <sub>s</sub>	H <sub>c</sub> <sup>*</sup> (Oe)	H <sub>c</sub> (Oe)	M <sub>r</sub> (emu/g)	M <sub>r</sub> /M <sub>s</sub>
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AO-PHEMA	32.02	67.48	52	14	10	0.77	0.02
CP-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /AO-PHEMA	9.03	39.96	77	400	360	1.51	0.17
CP-NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /AO-PHEMA	15.51	27.66	44	22	22	0.59	0.04

M<sub>s</sub><sup>\*</sup>: magnetización a la saturación de los núcleos precursores.

H<sub>c</sub><sup>\*</sup>: campo coercitivo de los núcleos MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Si se compara la magnetización a la saturación de los nanocomposites de PHEMA con la de los núcleos magnéticos (Tabla 27) se observa una reducción muy elevada (% red  $M_s$ ). Como se ha observado por TEM (Figura 58), el elevado porcentaje de polímero presente en todas las muestras parece conducir a esta drástica disminución. Ciertamente, los artículos que versan sobre composites magnéticos con recubrimientos de PHEMA son escasos, pero los pocos que se encuentran describen reducciones de  $M_s$  comparables a las encontradas. Entre estos trabajos, se puede destacar el de Basti y col. [96] que determinan una reducción del 16% al recubrir nanopartículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  o el de Tan y col. [97] que, en nanofibras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PHEMA, consiguieron una reducción del 68%, valor comparable con el aquí reflejado.

A partir de los valores determinados de  $M_r$ ,  $M_r/M_s$  y  $H_c$ , semejantes a los de los núcleos, cabe indicar que los nanocomposites CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AO-PHEMA y CP- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ /AO-PHEMA) conservan su comportamiento prácticamente superparamagnético y es ferrimagnética la muestra CP- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /AO-PHEMA.

#### **5.4. Estudio de nanocomposites magnéticos $\text{MFe}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ y $\text{MFe}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ con $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ o $\text{Ni}$ .**

En este apartado se describen los resultados más relevantes que hacen referencia a los ensayos de recubrimiento de los núcleos magnético con sílice y a su posterior funcionalización con APTES. Se trata en este caso de evaluar la interacción núcleo-doble recubrimiento inorgánico-orgánico, con vistas a analizar el empleo potencial de los nanocomposites sintetizados como membranas adsorbentes de metales pesados en agua.

##### **5.4.1. Ensayos de recubrimiento con $\text{SiO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ .**

###### **Espectroscopia IR**

La Figura 60 recoge los espectros de infrarrojo de nanocomposites CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AO-S y HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /S obtenidos tras 3, 6 y 18 horas de reacción en presencia de TEOS.

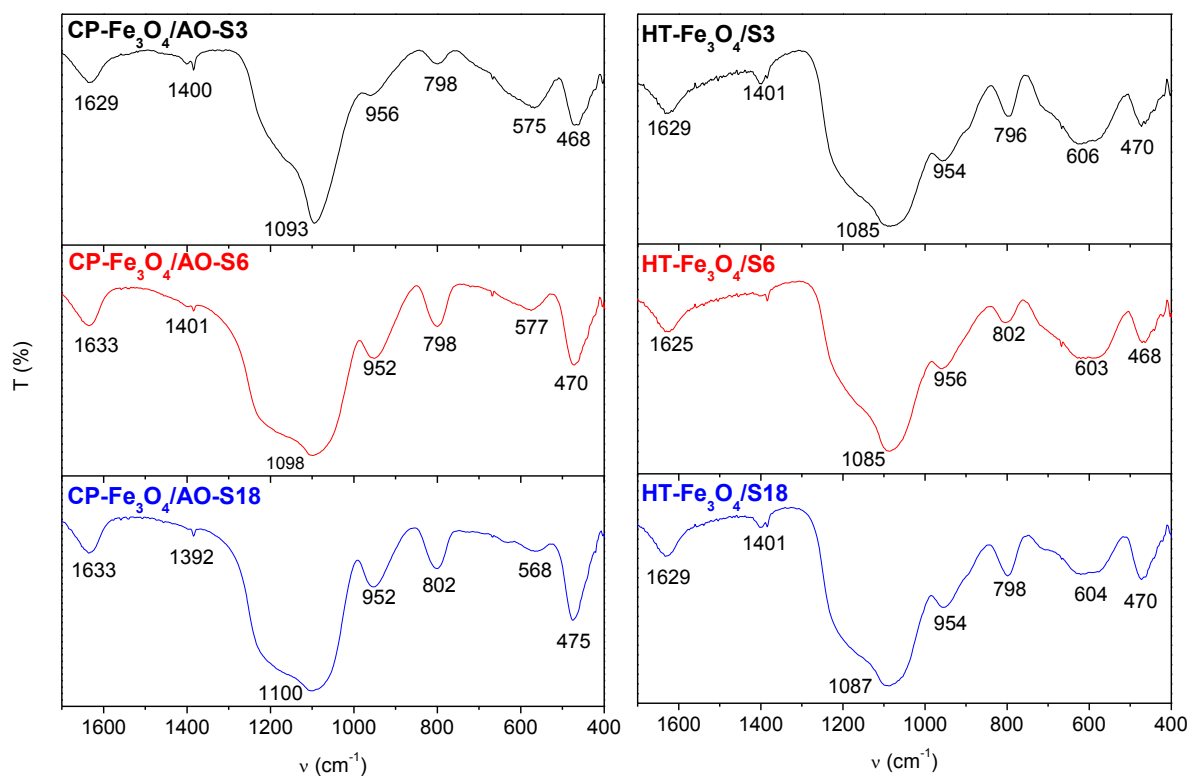


Figura 60. Espectros IR de muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-S (a) y HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/S (b).

En estos espectros pueden distinguirse dos contribuciones que señalan la presencia de los núcleos magnéticos Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con estructura espinela inversa y de la sílice. Por una parte, se aprecia la banda característica de los enlaces M-O, que se sitúa en torno a 570 cm<sup>-1</sup> (muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/S) y 600 cm<sup>-1</sup> para la HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/S [44]. Y por otra, la contribución correspondiente a la sílice que señala un mayor número de bandas comunes a todos los espectros: la banda ancha que se localiza entre 1000 y 1250 cm<sup>-1</sup> se puede atribuir a los modos de vibración asimétrica O-Si-O y Si-O-Si [98], las bandas a 950, 800 y 470 cm<sup>-1</sup> se pueden asignar de forma respectiva a los grupos silanol Si-OH libres en superficie, a la tensión simétrica O-Si-O y a la flexión Si-O [99, 100].

Las Figuras 61 y 62 muestran los espectros de infrarrojo de nanocomposites CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-S, SG-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S, HT-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S, CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-S, SG-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S y HT-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S que se aislaron tras 3, 6 y 18 horas de reacción en presencia de TEOS.

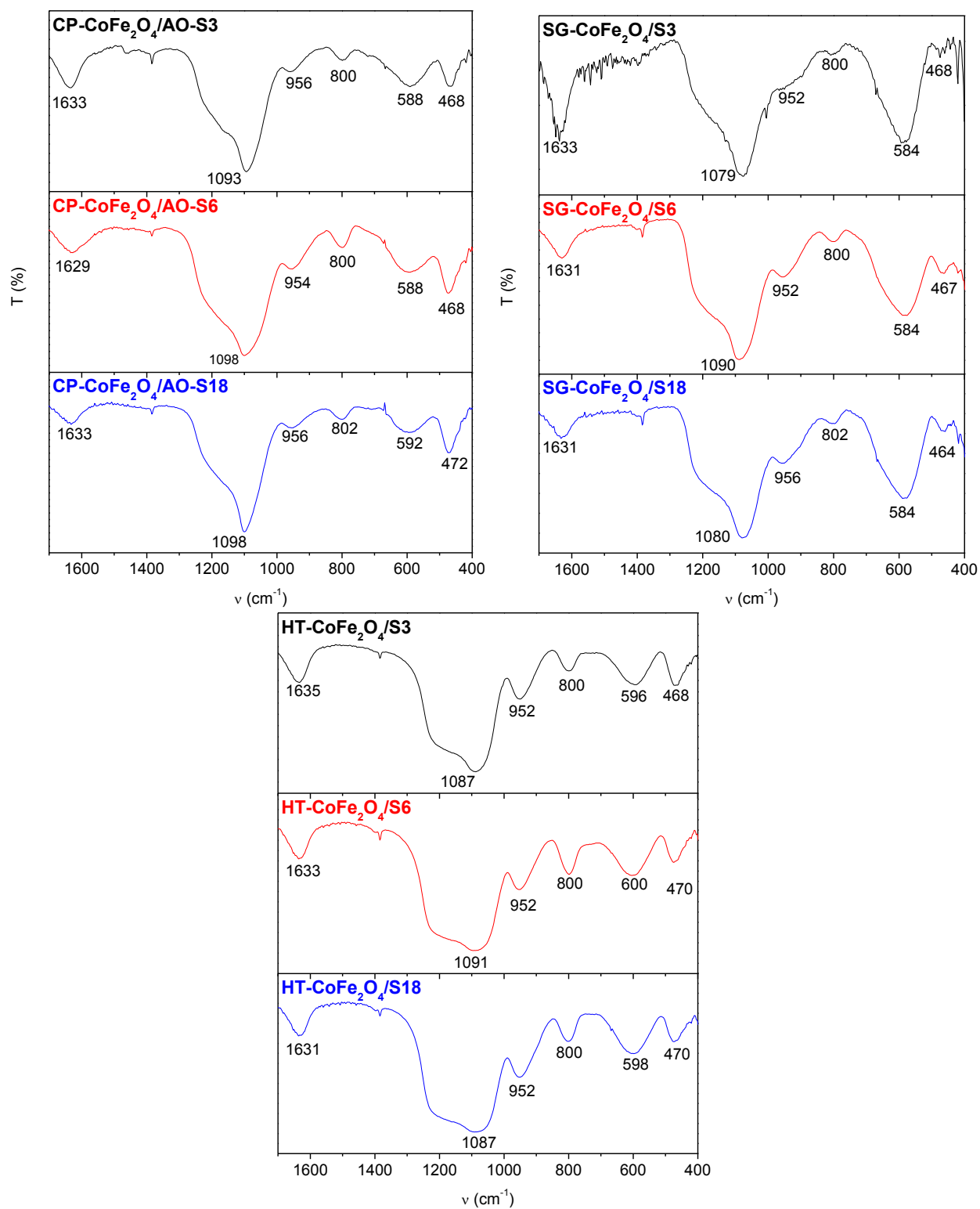


Figura 61. Espectros IR de muestras: CP- CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-S (a), SG-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S (b) y HT- CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S (c).

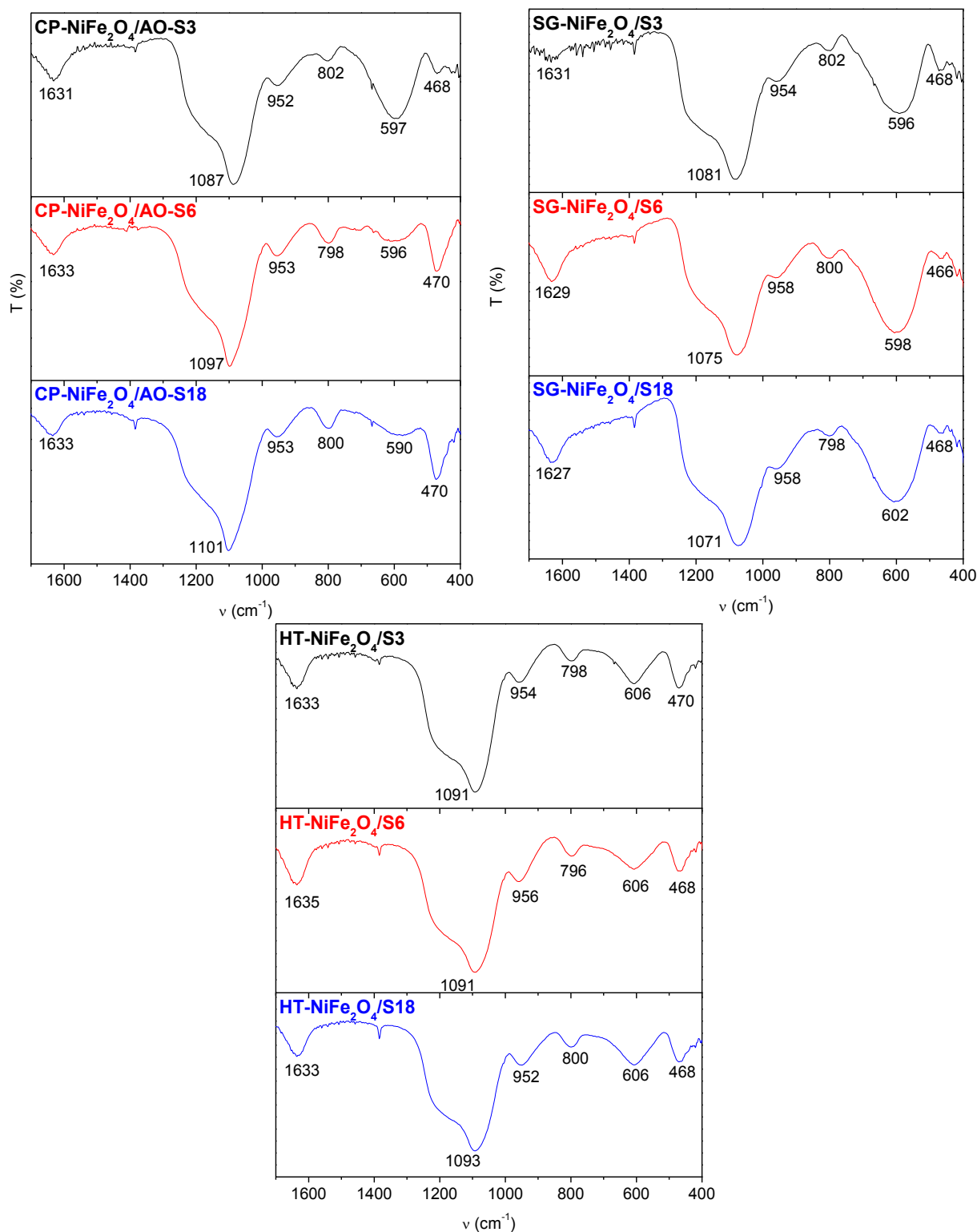


Figura 62. Espectros IR de muestras: CP- NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-S (a), SG-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S (b) y HT- NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S (c).

Estos espectros presentan un perfil semejante al encontrado para los nanocomposites de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con sílice. En todos se visualizan las bandas M-O en torno a 590 cm<sup>-1</sup> (muestra

CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S) y 605 cm<sup>-1</sup> para la NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S atribuibles a la presencia de los núcleos MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con estructura tipo espinela inversa [44]. Al igual que ocurría en casos anteriores, la frecuencia de esta banda se incrementa al pasar de las muestras CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S a las NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S debido al menor radio iónico del catión Ni<sup>2+</sup> con respecto al del Co<sup>2+</sup>. También se aprecian las bandas que identifican a la sílice presente en las muestras investigadas.

En las Figura 63 se exponen los espectros de infrarrojo de nanocomposites de ferrita-sílice que se funcionalizaron con APTES. Los espectros de nanocomposites de ferrita de cobalto y de níquel igualmente funcionalizados se muestran en la Figura 64.

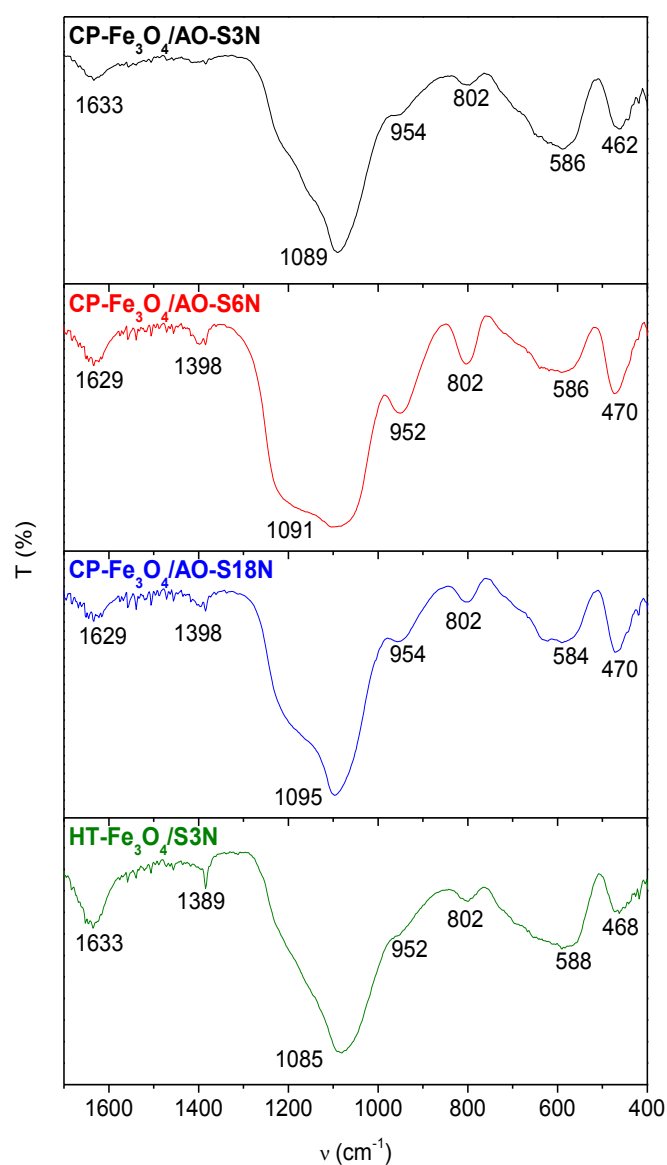


Figura 63. Espectros IR de nanocomposites ferrita-sílice-APTES.



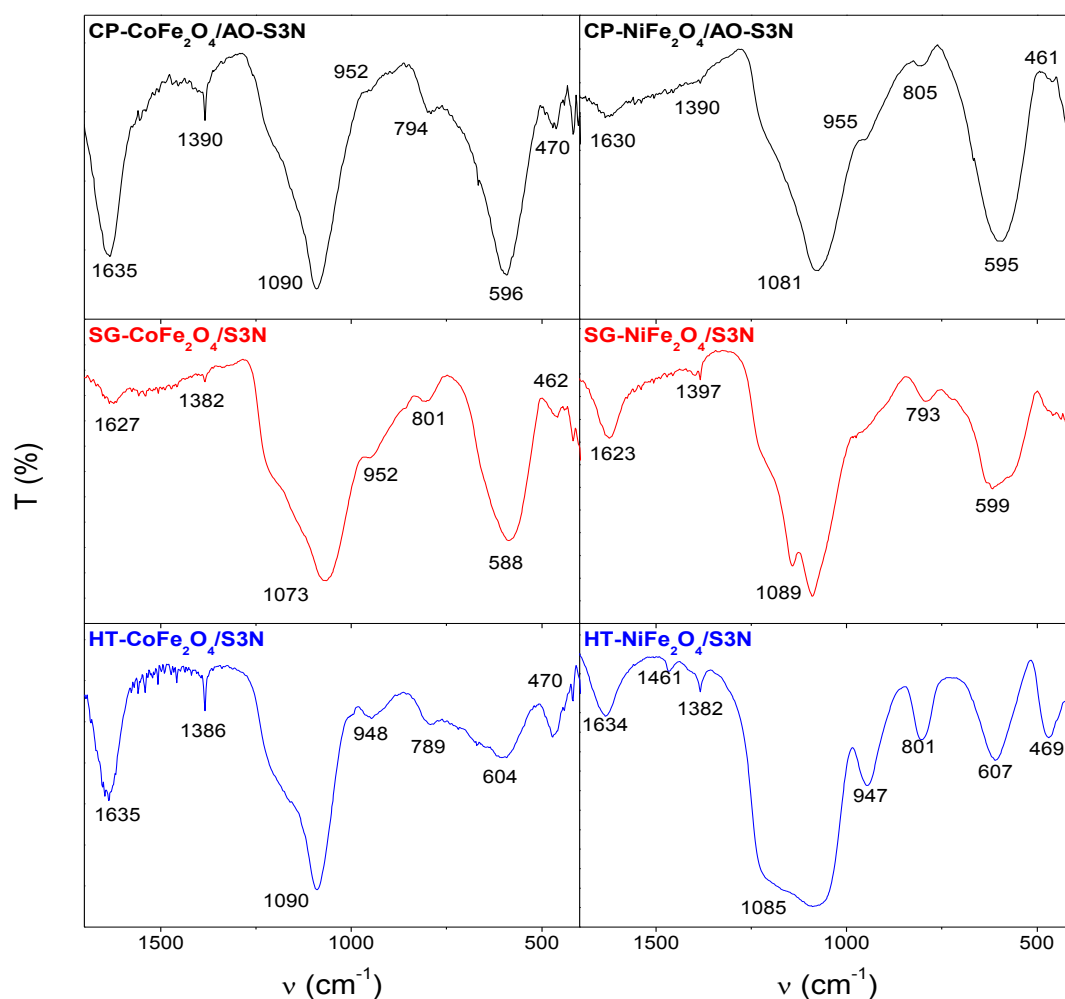


Figura 64. Espectros IR de muestras de ferrita de cobalto o de níquel-sílice-APTES.

En todos los espectros de infrarrojo de los nanocompuestos (Figuras 63 y 64) se pueden observar las bandas correspondientes al enlace M-O, características de los núcleos [44], junto con las de la sílice [98-100]. Los perfiles de estos espectros son semejantes a los mostrados por las muestras no funcionalizadas con APTES (Figuras 61 y 62); no obstante, se aprecian dos diferencias: (i) se hace perceptible la banda observada en el entorno de los  $1390\text{ cm}^{-1}$  asignable a la flexión simétrica del grupo  $\text{CH}_2$  y (ii) también se observa un ligero desplazamiento del máximo de la banda atribuible al enlace M-O, presente en los núcleos magnéticos, hacia mayores frecuencias. Este máximo se hace coincidente con la banda atribuible al balanceo del grupo  $\text{NH}_2$  característica de las aminas primarias [39] visible entre los  $850\text{ a }700\text{ cm}^{-1}$ .

**Microscopía electrónica de transmisión.**

En la Figura 65 se muestran las imágenes de TEM de nanocomposites CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-S3N, CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-S6N, CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-S18N y HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/S3N. Se observa un recubrimiento completo y homogéneo de sílice en el entorno de agregados de nanopartículas magnéticas de un tamaño medio 11.8 nm en las micrografías de las muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-S3N, CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-S6N, CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-S18N (Figura 65a, b y c). El grosor del recubrimiento se incrementa en las muestras que se preparan prolongando el tiempo de reacción con APTES, pasando de 10 nm (para 3 h) a los 21nm (6 h) para terminar con 23 nm a las 18 h de reacción. También se observa una mayor dispersión de las nanopartículas en los agregados en la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-S18N (Figura 65c). En la imagen de la muestra HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/S3N (Figura 65d) vuelve a visualizarse un recubrimiento en el entorno de agregados de nanopartículas de 7.9 nm de diámetro, semejante al observado en la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-S3N, pero con un grosor ligeramente superior de 15 nm, lo que parece indicar que el menor tamaño de las partículas que se preparan por síntesis hidrotermal favorece el incremento del grosor del recubrimiento.

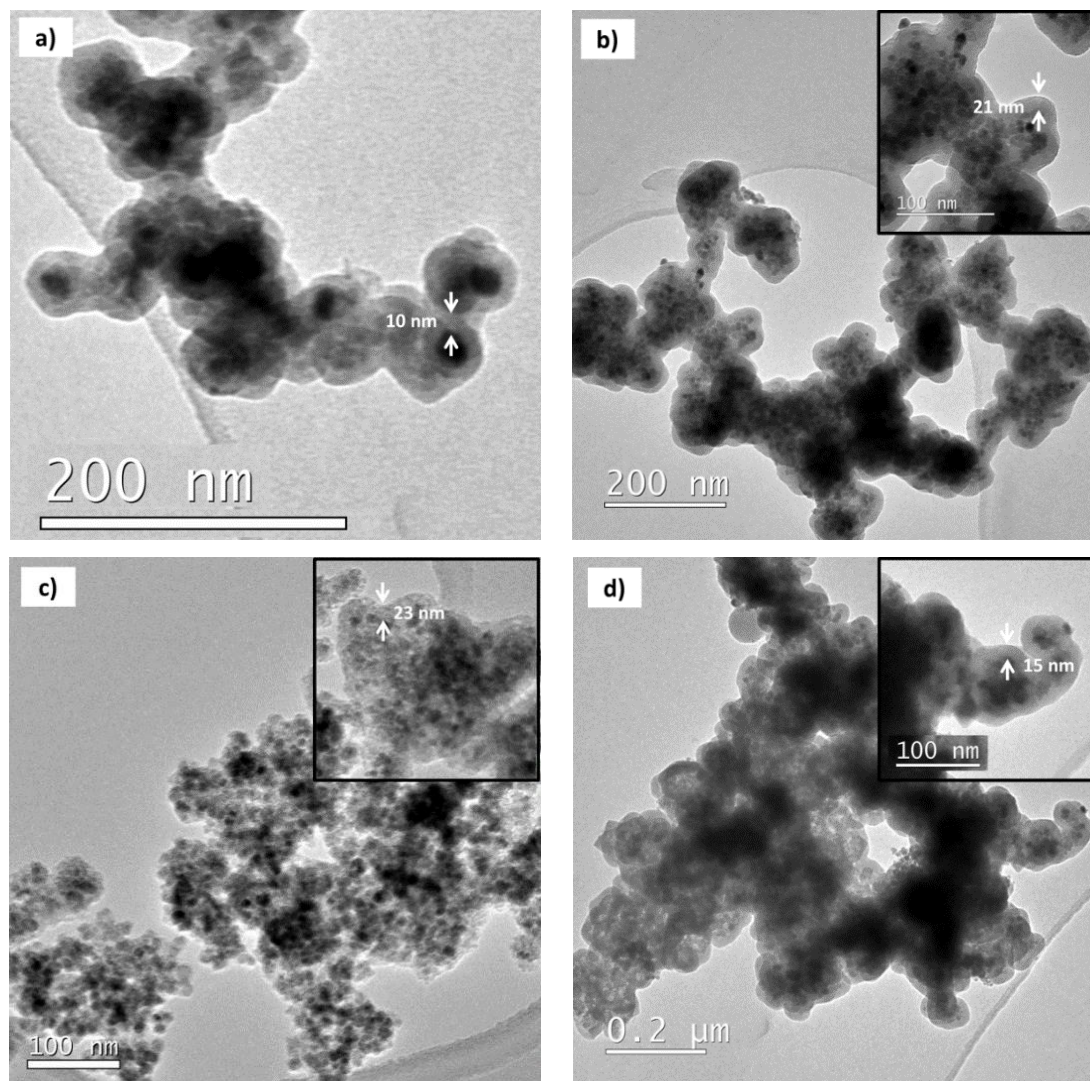


Figura 65. Imágenes TEM de muestras: CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-S3N (a), CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-S6N (b) CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-S18N (c) y HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/S3N (d).

Las Figuras 66 y 67 presentan las imágenes de muestras de ferrita de cobalto y de níquel recubiertas con sílice y funcionalizadas con APTES.

En las micrografías de la Figura 66 pueden observarse agregados de nanopartículas de 13.5 nm de tamaño medio para los núcleos obtenidos por coprecipitación, 14.3 nm para los preparados por sol-gel y 12.5 nm para los sintetizados por un método hidrotermal. Estos agregados se recubren de una capa de grosor prácticamente uniforme, y esto sucede con independencia del método empleado en la preparación de los núcleos

magnéticos. El espesor del recubrimiento se encuentra en el entorno de los 15 nm para los núcleos preparados por coprecipitación y vía hidrotérmal, mientras que para los que se sintetizan por sol-gel, este recubrimiento es de unos 54 nm. En todas las imágenes se pueden también apreciar zonas en las que se pierde la homogeneidad de los recubrimientos, encontrándose ciertas porciones de nanopartículas sin recubrir.

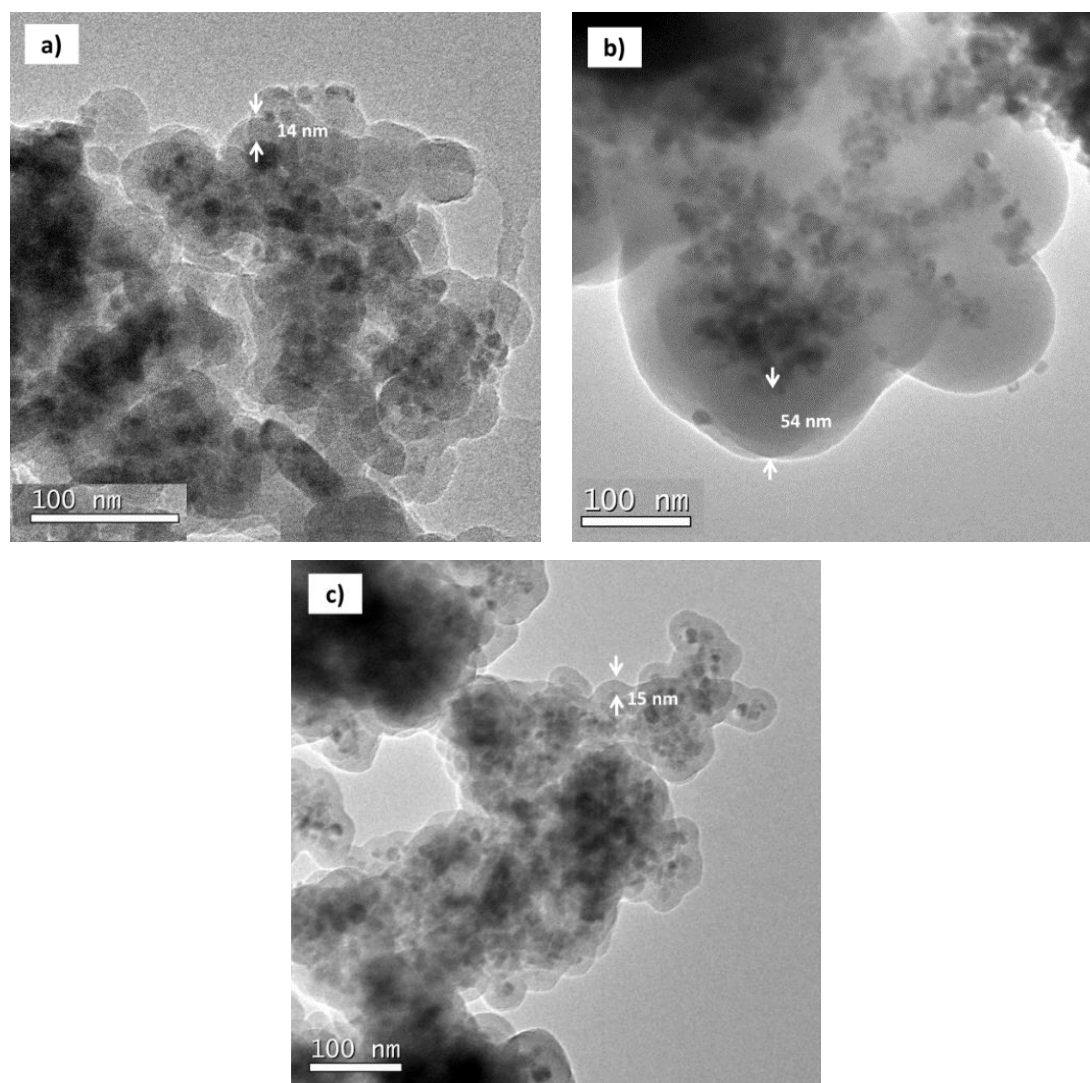


Figura 66. Imágenes TEM de muestras: CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-S3N (a), SG-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S3N (b) y HT-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S3N (c).

En las imágenes de la Figura 67 pueden visualizarse recubrimientos uniformes que engloban a un conjunto de nanopartículas de 9.2 nm de tamaño medio para los núcleos



preparados por coprecipitación, de 12.5 nm (sol-gel) y 6.7 nm (vía hidrotermal). Para las muestras CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S3N y HT-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S3N, las corazas son homogéneas a lo largo de toda la muestra, con grosores de 17 y 13 nm respectivamente. El espesor de la sílice funcionalizada aumenta en gran medida para la muestra SG-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S3N que alcanza los 46 nm. Sin embargo, en esta muestra, al igual que ocurría en las análogas de ferrita de cobalto, el recubrimiento no es homogéneo a lo largo de toda la muestra.

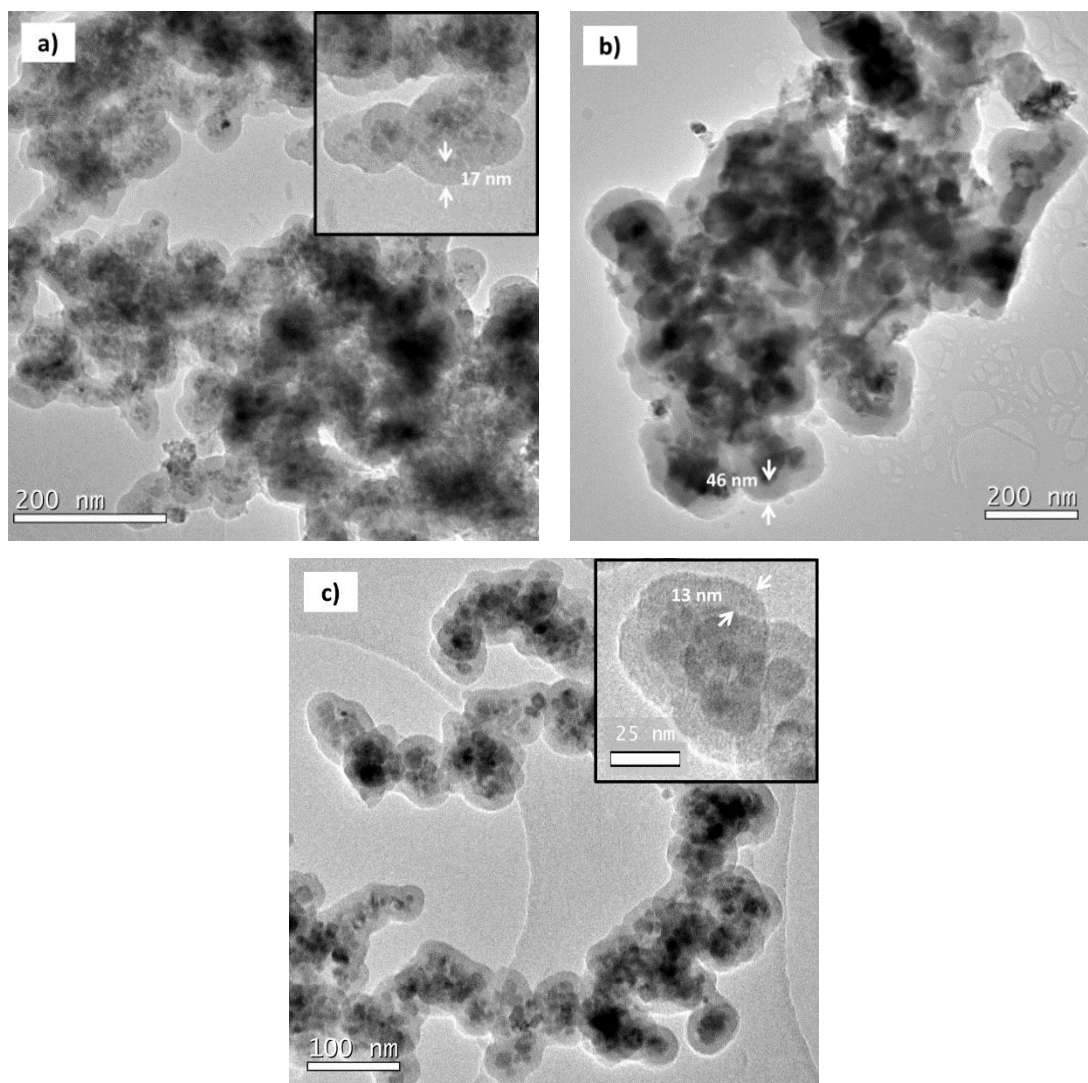


Figura 67. Imágenes TEM de muestras: CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AO-S3N (a), SG-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S3N (b), y HT-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S3N (c).

### Estudios del comportamiento magnético.

En la Figura 68 se exponen los gráficos de la variación de la magnetización  $M$  con el campo aplicado  $H$  para núcleos CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AO}$  y HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  que fueron tratados con TEOS durante 3, 6 y 18 horas. En la Tabla 28 se muestran los parámetros magnéticos que se determinaron a partir de tales representaciones.

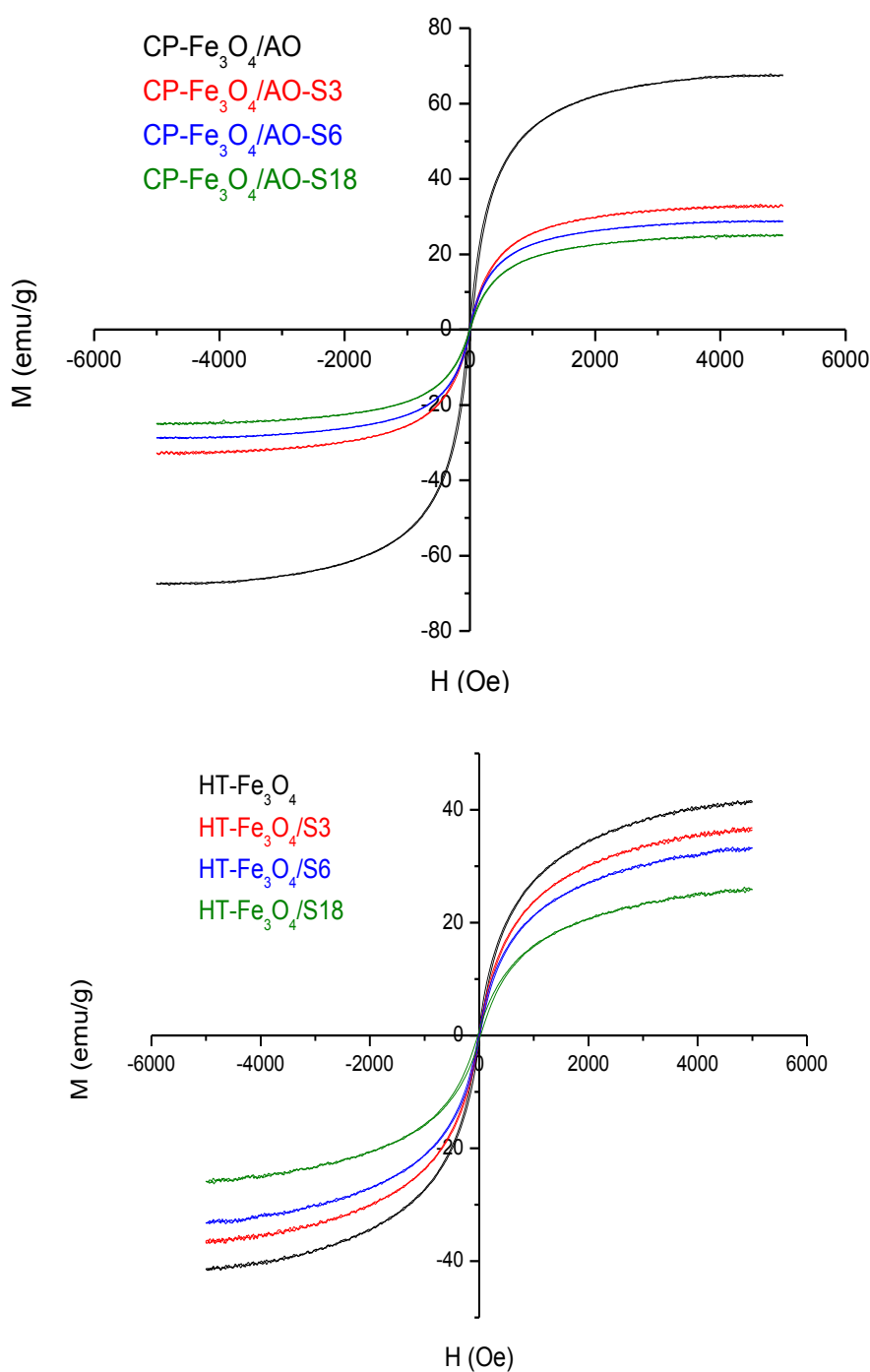


Figura 68. Variación de  $M$  vs.  $H$  de núcleos CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AO}$  y HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (negro) y de muestras CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AO-S}$  y HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{S}$ .

Tabla 28. Parámetros magnéticos de muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-S y HT Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/S.

Muestra	M <sub>s</sub> (emu/g)	M <sub>s</sub> * (emu/g)	% red M <sub>s</sub>	H <sub>c</sub> * (Oe)	M <sub>r</sub> (emu/g)	M <sub>r</sub> /M <sub>s</sub>	H <sub>c</sub> (Oe)
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AO-S3	32.72	67.48	51	14	0.77	0.02	11
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AO-S6	28.73		57		0.86	0.03	9
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AO-S18	24.97		63		0.52	0.02	8
HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /S3	36.59	41.44	12	12	0.81	0.02	12
HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /S6	33.20		20		0.70	0.02	13
HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /S18	25.87		37		0.71	0.03	25

M<sub>s</sub>\*: magnetización a la saturación de los núcleos precursores.

H<sub>c</sub>\*: campo coercitivo de los núcleos MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

En la Tabla 28 queda patente la reducción de la magnetización a la saturación de los nanocomposites en relación a la de los núcleos, justificable considerando el comportamiento no magnético de la sílice. También se observa una disminución progresiva de M<sub>s</sub> al incrementarse el tiempo de reacción con TEOS, lo que, como se ha corroborado por las imágenes de TEM, resulta acorde con el incremento del grosor del recubrimiento de sílice en el entorno de los agregados de nanopartículas. Como resultado novedoso, cabe indicar que la reducción determinada en M<sub>s</sub>, es superior a la de esas mismas muestras recubiertas con cortezas poliméricas. Con cortezas de sílice se han logrado espesores del recubrimiento comprendidos entre 10 y 20 nm, mientras que con cortezas poliméricas se consiguieron grosores comprendidos entre 2 y 4 nm. Este resultado es interesante de cara a la potencial aplicación de estos nanocomposites en biomedicina, puesto que una coraza biocompatible de un determinado grosor evita que, dentro del organismo, el núcleo magnético sufra el proceso de opsonización.

En las Figuras 69 y 70 se presentan los gráficos de la variación de la magnetización M con el campo aplicado H de núcleos de ferrita de cobalto y de muestras CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S, SG-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S y HT-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S y para las análogas de níquel. En la Tabla 29 se muestran los parámetros magnéticos que se determinaron, en cada caso, a partir de tales representaciones.

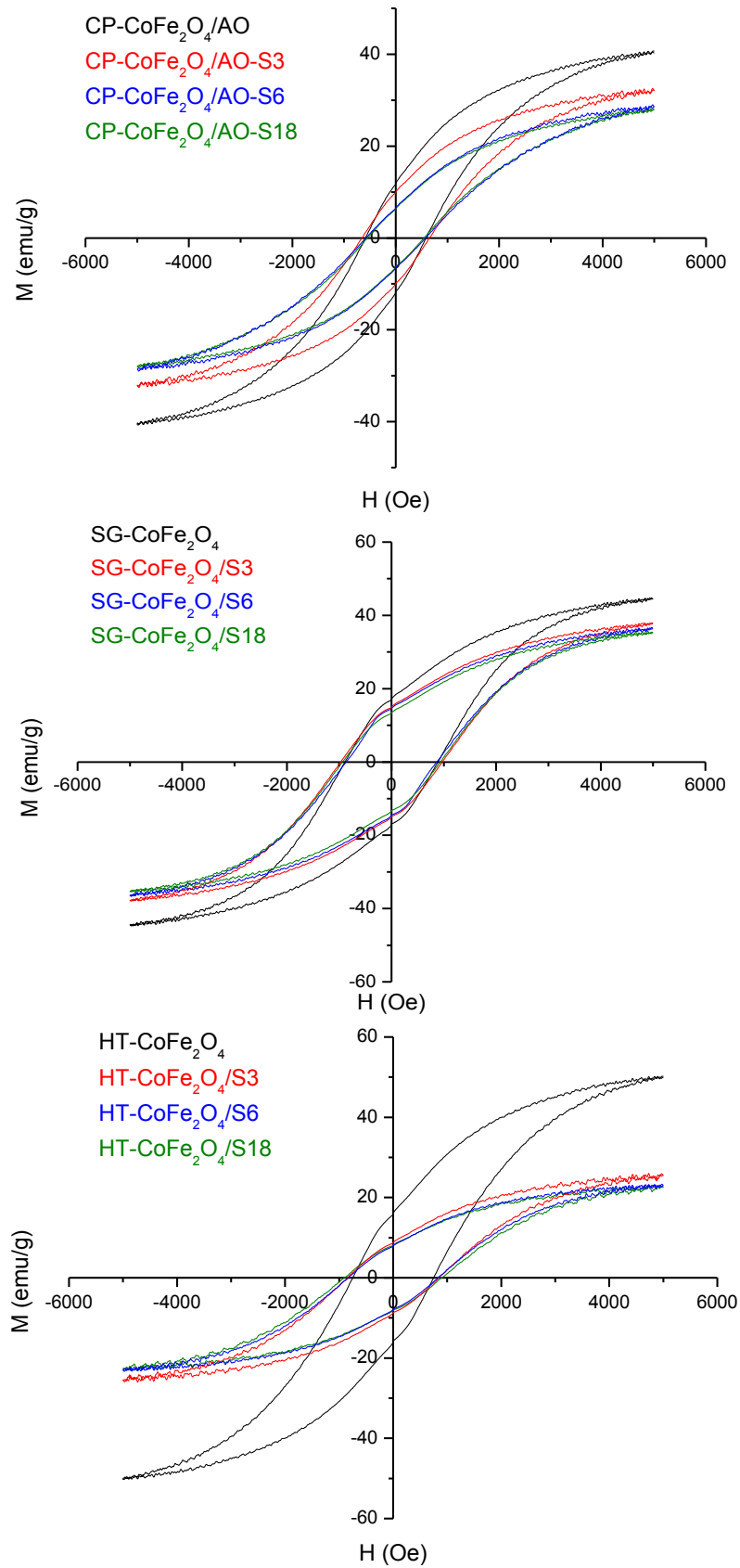


Figura 69. Variación M vs.H de núcleos de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sin recubrir (negro) y de muestras de ferrita de cobalto recubiertas con sílice.



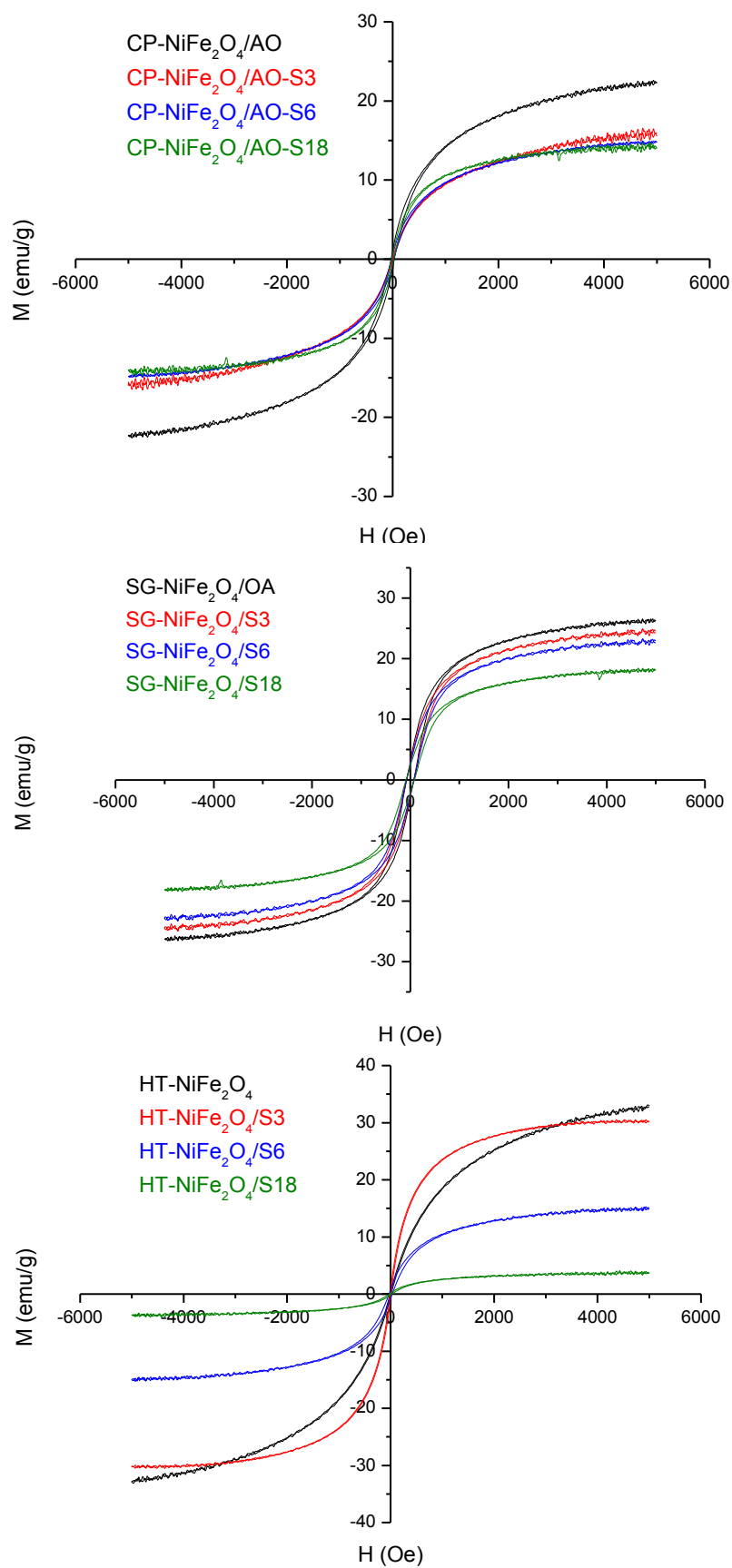


Figura 70. Variación  $M$  vs.  $H$  de núcleos de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  sin recubrir (negro) y de muestras ferrita de níquel recubiertas con sílice.

Tabla 29. Parámetros magnéticos de muestras de ferrita de cobalto y de níquel con sílice.

Muestra	$M_s$ (emu/g)	$M_s^*$ (emu/g)	% red $M_s$	$H_c^*$ (Oe)	$M_r$ (emu/g)	$M_r/M_s$	$H_c$ (Oe)
CP- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /AO-S3	32.22	39.96	20	400	9.90	0.31	651
CP- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /AO-S6	28.50		30		6.58	0.23	574
CP- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /AO-S18	28.01		31		6.24	0.22	542
SG- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /S3	37.84	44.47	15	887	14.91	0.39	971
SG- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /S6	36.41		18		14.49	0.40	863
SG- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /S18	35.30		21		13.28	0.38	937
HT- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /S3	25.49	50.11	49	748	8.72	0.34	842
HT- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /S6	23.01		54		7.85	0.34	833
HT- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /S18	22.54		55		8.09	0.36	904
CP- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ /AO-S3	15.82	27.66	29	22	0.19	0.01	9
CP- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ /AO-S6	14.81		34		0.55	0.04	20
CP- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ /AO-S18	14.04		37		0.63	0.04	20
SG- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ /S3	24.37	26.26	12	74	2.65	0.11	75
SG- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ /S6	22.69		18		2.46	0.11	77
SG- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ /S18	18.08		35		2.18	0.12	84
HT- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ /S3	30.24	32.89	8	9	0.70	0.02	8
HT- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ /S6	14.72		47		0.80	0.05	31
HT- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ /S18	3.69		89		0.16	0.04	24

$M_s^*$ : magnetización a la saturación de los núcleos precursores

$H_c^*$ : campo coercitivo de los núcleos  $\text{MFe}_2\text{O}_4$

Puede observarse en la Tabla 29 la reducción progresiva de la magnetización a la saturación en muestras que incorporan mayor porcentaje de sílice. Isaad y col. [101] encontraron reducciones algo más bajas en nanopartículas de magnetita sintetizadas por coprecipitación (23%) y Song y col. [102] en núcleos de ferrita de cobalto  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  obtenidos por descomposición térmica (25%). El mismo efecto observan Nadeem y col. [103] en nanopartículas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  de 12 nm, determinando una reducción de un 48% tras su recubrimiento con sílice.

La disminución de  $M_s$  observada se hace más notable en las muestras cuyos núcleos se sintetizaron por el método hidrotermal, constituidas por nanopartículas de menor tamaño, aunque se encuentra una excepción a esta tendencia en la HT-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S3 que posee un recubrimiento más estrecho (13 nm) que su homóloga sintetizada vía coprecipitación (17 nm). La tendencia general puede justificarse si se atiende a la mayor relación superficie/volumen de las nanopartículas obtenidas por síntesis hidrotermal que permite la adhesión de una mayor cantidad de sílice, por lo que el incremento del grosor de material no magnético reducirá el valor de la magnetización a la saturación. En general, también la magnetización remanente disminuye como consecuencia de la disminución de la magnetización máxima del material. Este hecho queda reflejado en la ligera variación experimentada por la relación  $M_r/M_s$ , con respecto a su análoga determinada en los núcleos.

Atendiendo al valor de los campos coercitivos ( $H_c$ ), se observa una tendencia equivalente a la que se encontró en los núcleos, que indican un comportamiento claramente ferrimagnético de las muestras de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S, acorde con la elevada anisotropía magnética del cobalto. Este comportamiento se hace más evidente en los nanocomposites de núcleos sintetizados por sol-gel que presentan campos coercitivos más elevados, lo que contrasta con los de núcleos preparados por coprecipitación. Las muestras de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S presentan valores de  $H_c$  inferiores a 100 Oe, siendo muy reducidos para los nanocomposites de núcleos que se sintetizan por coprecipitación y vía hidrotermal, indicando así un claro comportamiento superparamagnético de esas muestras.

Las Figuras 71 a 73 muestran la variación de la magnetización  $M$  con el campo aplicado  $H$  de núcleos y de muestras de ferrita recubierta de sílice y funcionalizada con grupos amino y la Tabla 30 contiene los parámetros magnéticos determinados de estas representaciones

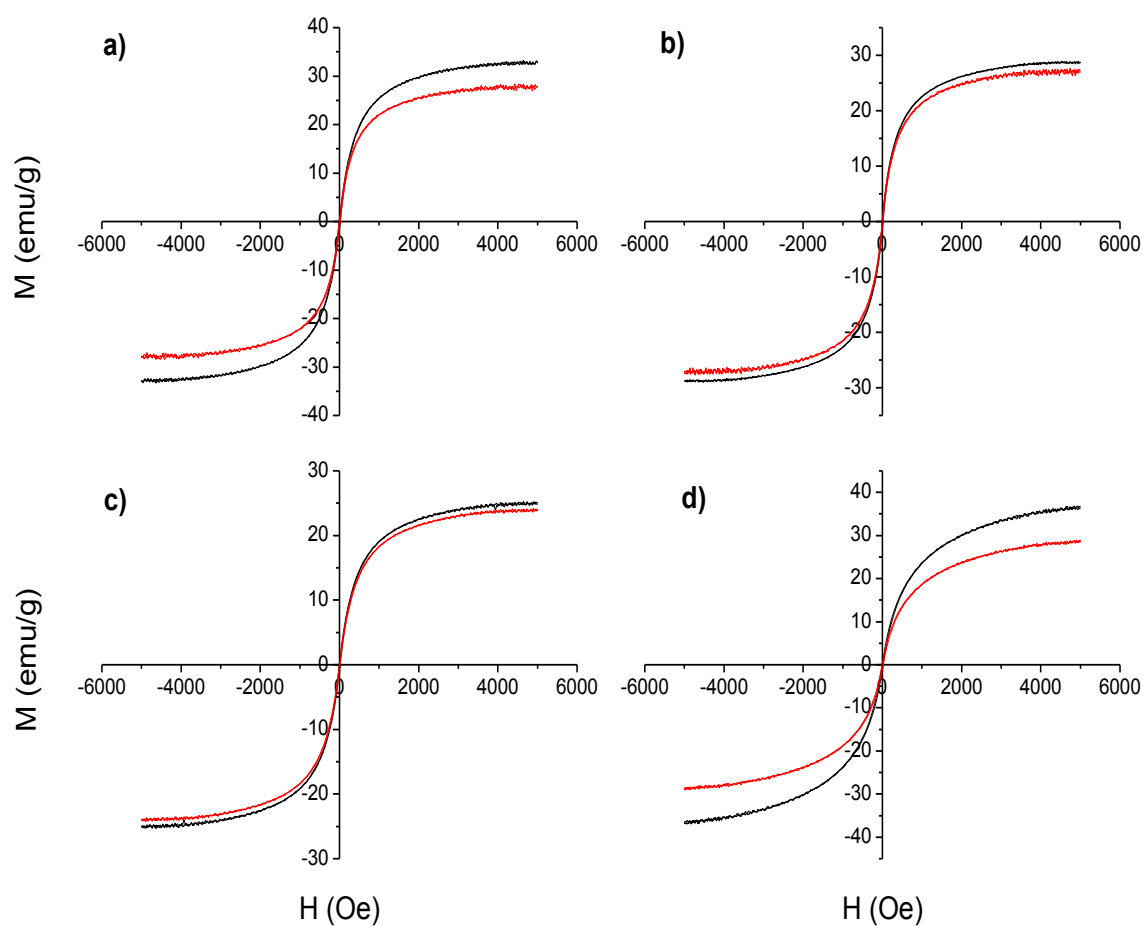


Figura 71. Variación  $M$  vs.  $H$  de núcleos de magnetita recubiertos con sílice (negro) y de núcleos de magnetita recubiertos con doble recubrimiento de sílice y APTES (rojo): CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AO-S3 (a), CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AO-S6 (b), CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AO-S18 (c) y HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /S3 (d).

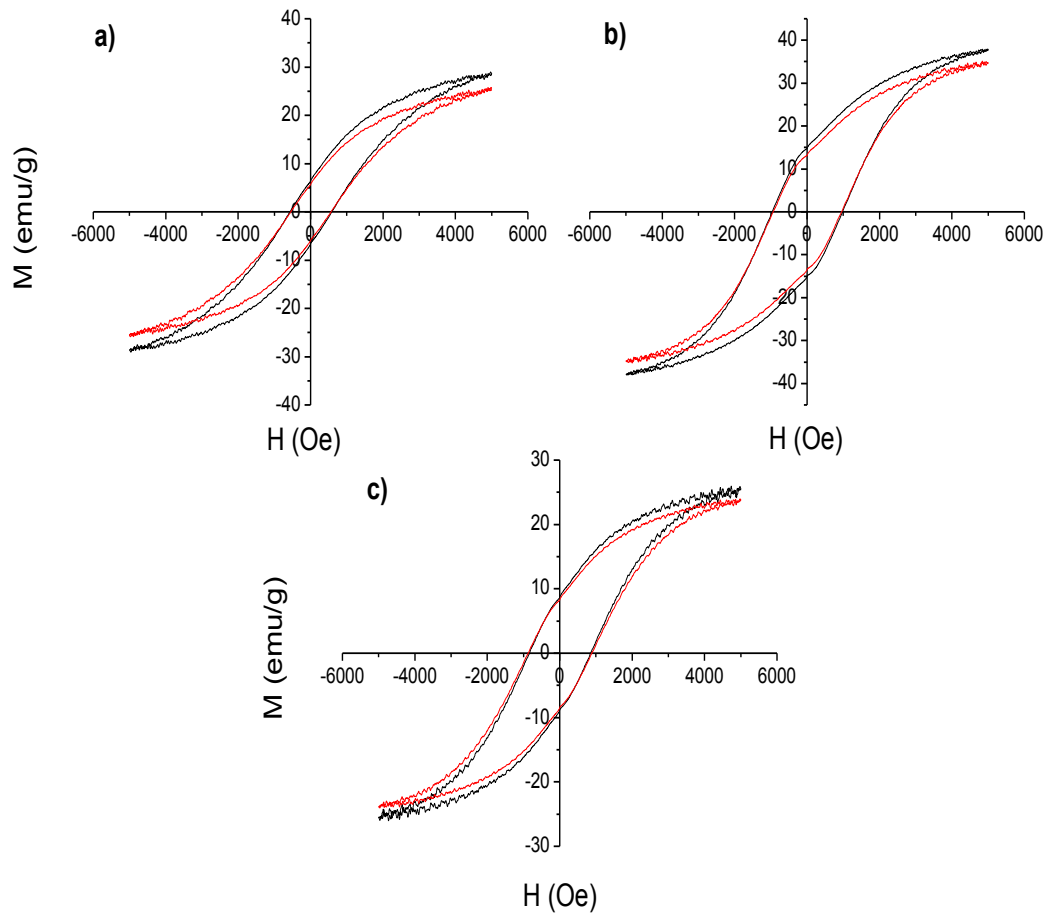


Figura 72. Variación  $M$  vs.  $H$  de núcleos de ferrita de cobalto recubiertos con sílice (negro) y de núcleos de ferrita de cobalto recubiertos con doble recubrimiento de sílice y APTES (rojo): CP- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{S3}$  (a), SG- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{S3}$  (b) y HT- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{S3}$  (c).

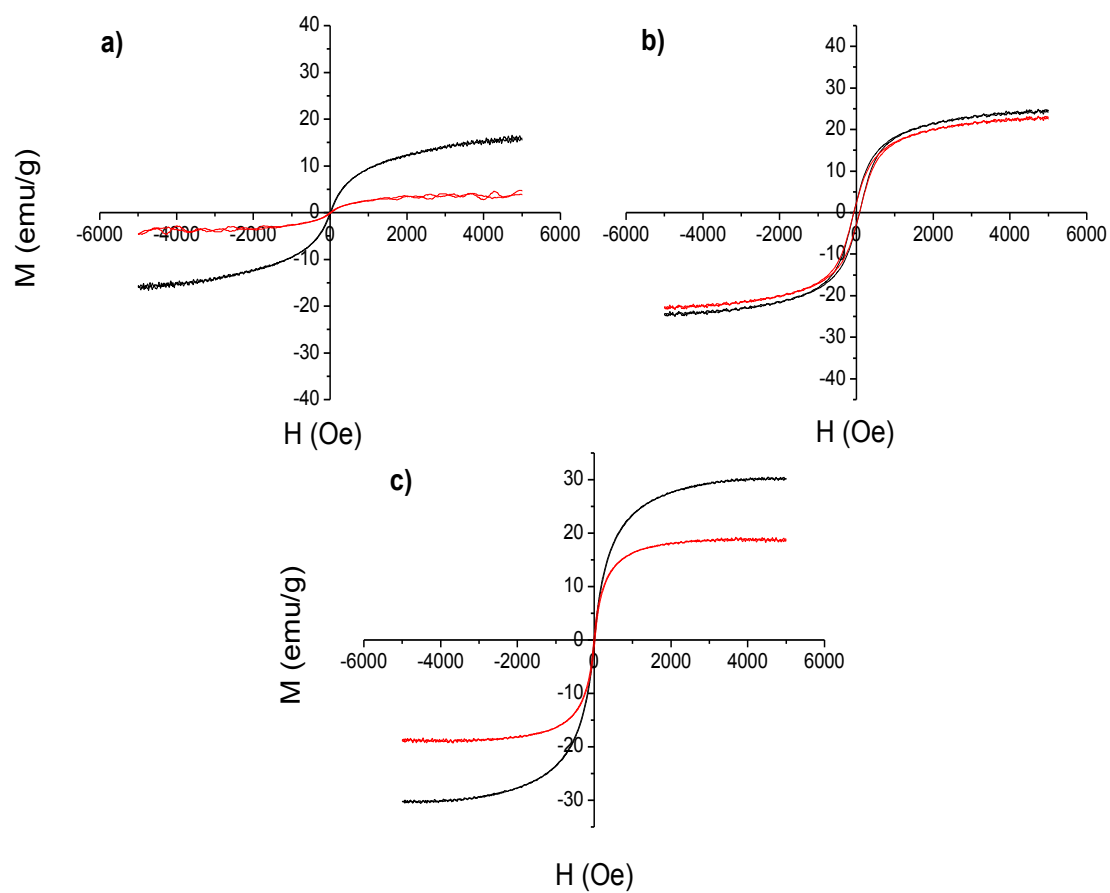


Figura 73. Variación  $M$  vs.  $H$  de núcleos de ferrita de níquel recubiertos con sílice (negro) y de núcleos de ferrita de níquel recubiertos con doble recubrimiento de sílice y APTES (rojo): CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S3 (a), SG-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S3 (b) y HT-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S3 (c).

Tabla 30. Parámetros magnéticos de nanocomposites magnéticos de sílice funcionalizados con APTES.

Muestra	$M_s$ (emu/g)	$M_s^*$ (emu/g)	% red $M_s$	$H_c^*$ (Oe)	$M_r$ (emu/g)	$M_r/M_s$	$H_c$ (Oe)
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /S3N	27.65	32.72	15	11	0.79	0.03	11
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /S6N	26.77	28.73	7	9	0.84	0.03	9
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /S18N	23.54	24.97	6	8	0.48	0.02	8
HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /S3N	28.36	36.59	22	12	0.64	0.02	13
CP-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /S3N	25.48	32.22	21	651	5.73	0.22	556
SG-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /S3N	35.64	37.84	6	971	13.29	0.37	947
HT-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /S3N	23.80	25.49	6	842	8.35	0.35	879
CP-NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /S3N	4.65	15.82	70	9	0.13	0.03	15
SG-NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /S3N	22.94	24.37	6	75	2.74	0.12	76
HT-NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /S3N	18.63	30.24	38	8	1.10	0.06	13

$M_s^*$ : magnetización a la saturación de los núcleos con sílice.

$H_c^*$ : campo coercitivo de los núcleos con sílice.

Como consecuencia del incremento de material orgánico y no magnético en el recubrimiento, se puede apreciar cómo la magnetización a la saturación de los nanocomposites de APTES disminuye con respecto a los de sílice. Valores comparables de esta nueva reducción también han sido apreciados por Isaad y col. [101] y Hakami y col [104] al funcionalizar corazas de sílice. De forma general, la menor reducción la sufren los nanocomposites de núcleos sintetizados por sol-gel que presentan una menor relación superficie-volumen, lo que permite una menor funcionalización con APTES.

Constantes permanecen los valores de magnetización remanente, de la relación  $M_r/M_s$  y del campo coercitivo si se les compara con los de nanocomposites núcleo-sílice, lo que sigue indicando un comportamiento prácticamente superparamagnético de todos los nanocomposites magnetita y de ferrita de níquel y un marcado comportamiento ferrimagnético para los de ferrita de cobalto.

### **Ensayos de viabilidad de absorción de $\text{Cu}^{2+}$ por parte de los nanocomposites funcionalizados con APTES.**

Con el fin de analizar la utilidad de los nanocomposites magnéticos de sílice funcionalizada con APTES como membranas adsorbentes de metales pesados, se realizaron algunos ensayos en los que se evaluó la adsorción de cationes  $\text{Cu}^{2+}$  en disolución. Estos ensayos incluyeron estudios de espectroscopia UV-Vis y de microanálisis por espectroscopia de dispersión de energías de rayos X (XEDS).

### **Estudios de espectroscopia UV-Vis**

En los ensayos realizados se utilizaron 30 mg de los respectivos nanocomposites que se añadieron a 30 mL de una disolución de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  de concentración  $10^{-2}$  M. Se utilizó un baño ultrasonidos con el objeto de dispersar el polvo, y se fueron tomaron alícuotas de la suspensión resultante a medida que transcurría el tiempo. En las diferentes alícuotas, el polvo correspondiente a los nanocomposites adsorbentes fue separándose por decantación magnética. Posteriormente, se procedió a evaluar el contenido de cationes  $\text{Cu}^{2+}$  presentes en las membranas que se sometieron el objeto del análisis.

La proporción de cationes  $\text{Cu}^{2+}$  en las membranas adsorbentes fue cuantificada por UV-Vis, adicionando un exceso de  $\text{NH}_3$  a la cubeta que contenía la muestra de nanocomposite a analizar para obtener el compuesto  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ . Este complejo presenta una mayor absortividad molar que el  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , por lo que se consigue una mejora de la señal y se permite la cuantificación de concentraciones de  $\text{Cu}^{2+}$  mucho más bajas.

En todos los nanocomposites estudiados se realizó una evaluación de la variación de la concentración de cobre con el tiempo. El valor de absorbancia máxima se midió a 635 nm para cada una de las disoluciones y se representó ese valor en función del tiempo. A modo de ejemplo, en la Figura 74 se presenta la curva obtenida en el estudio de la muestra CP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /AO-S3N.



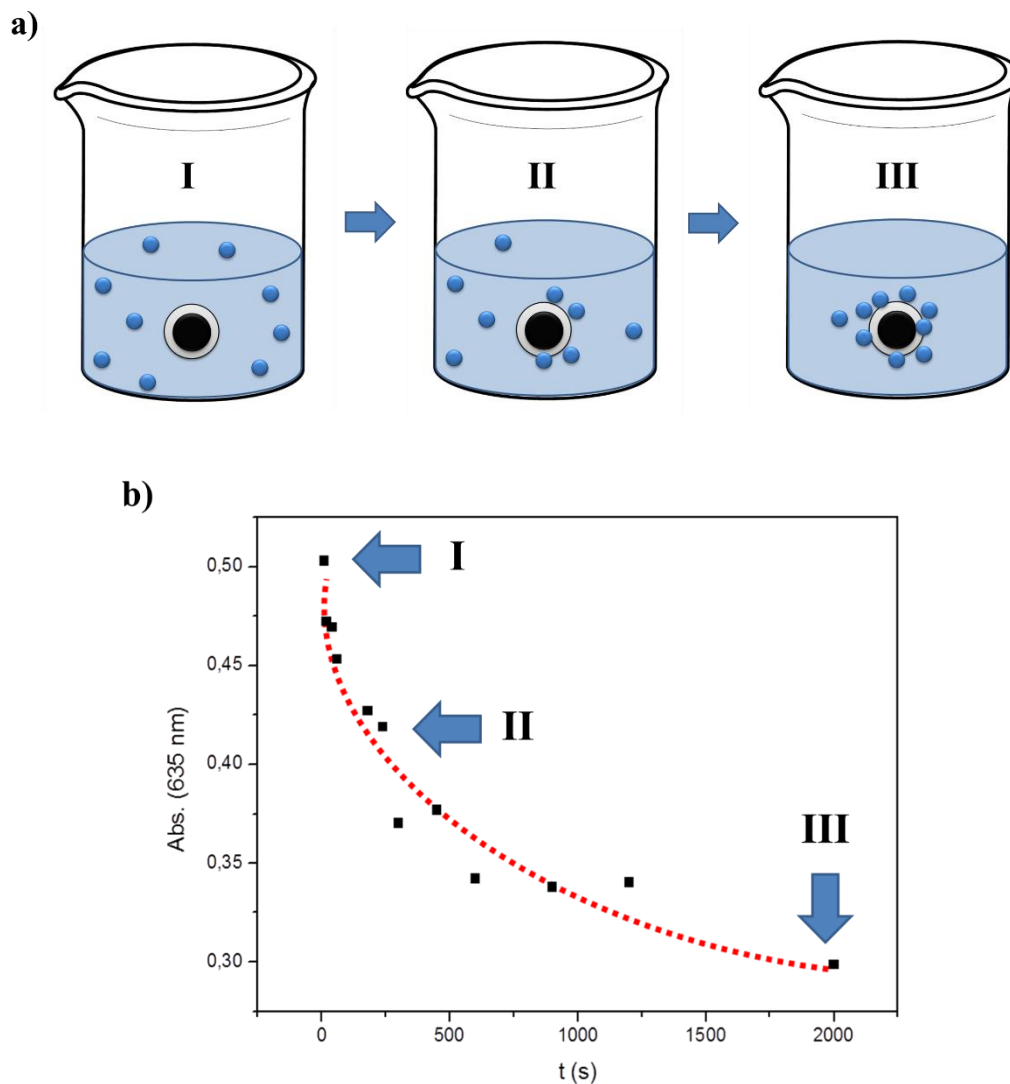


Figura 74. (a) Esquema de adsorción de cobre por parte de los nanocomposites y (b) Variación de la absorbancia con el tiempo cuando la muestra CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-S3N se suspende en la disolución de cobre.

Se observa una disminución de la absorbancia con el tiempo evidenciando (I), de ese modo, la absorción del cobre en disolución por parte del nanocomposite magnético. Tras una rápida disminución en tiempos cortos (II), esa caída se suaviza debido a la saturación de los grupos funcionales presentes en la superficie del recubrimiento, lo que marca el valor máximo de cobre que la muestra es capaz de retener (III).

En la Tabla 31 se muestran los parámetros que miden la proporción de cobre retenida por los nanocomposites de sílice que se funcionalizaron con grupos amino.

Tabla 31. Parámetros indicativos de la adsorción de cobre por parte de los nanocomposites funcionalizados con APTES.

Muestra	$\Delta(\text{Abs})$	$\Delta[\text{Cu}^{2+}] \text{ (mM)}$	mg Cu/g
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /S3N	0.204	2.54	161.7
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /S6N	0.226	2.84	180.5
CP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /S18N	0.256	3.23	205.6
HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /S3N	0.156	1.90	120.6
CP-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /S3N	0.182	2.25	142.8
SG-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /S3N	0.085	0.94	59.6
HT-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /S3N	0.144	1.73	110.1
CP-NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /S3N	0.067	0.71	44.9
SG-NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /S3N	0.109	1.26	80.5
HT-NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /S3N	0.257	3.25	206.5

Tal y como se refleja, todos los nanocomposites estudiados se comportan como membranas adsorbentes de los cationes  $\text{Cu}^{2+}$ , siendo, por tanto, útiles para la retirada de estos cationes en disolución acuosa. La mayoría de estos nanocomposites presenta una capacidad de absorción de más de 100 mg de Cu por g de muestra, lo que supone más de un 10% de su propio peso. La peor respuesta la ofrecen nanocomposites de núcleos preparados por sol-gel y la CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S3N. Este resultado podría justificarse considerando la falta de homogeneidad en el recubrimiento y su elevada agregación, tal y como puede observarse en las imágenes de TEM, que propicia la presencia de una menor cantidad de grupos amino en superficie, reduciéndose así la capacidad de absorción del metal.

Según se describe en el artículo de Chen-hui y col. [105], el ensayo de esferas huecas de sílice funcionalizadas con grupos amino como membranas adsorbentes de cationes  $\text{Cu}^{2+}$ , conduce a una absorción máxima de 138 mg/g. A este respecto, cabe indicar que este valor es superado por varias de las muestras investigadas en este trabajo. Como peculiaridad, cabe señalar que los nanocomposites aquí obtenidos pueden ser dirigidos y recuperados haciendo uso de un campo magnético. Esta propiedad ya fue utilizada por Abd Ali y col. [106] que, en su artículo, describen la síntesis de magnetita funcionalizadas con crisina, capaz de absorber 114.25 mg/g de cationes  $\text{Cu}^{2+}$  o por

Quang col. [107] que, para un material funcionalizado con un aminosilano, encuentran una absorción de 33.45 mg/g, muy inferior a los valores que se reflejan en la Tabla 31.

**(b) Estudios por microanálisis por espectroscopia de dispersión de energías de rayos X (XEDS).**

Las Figuras 75 a 77 presentan los espectros EDS de muestras evaluadas para su aplicación como membranas adsorbentes de cobre.

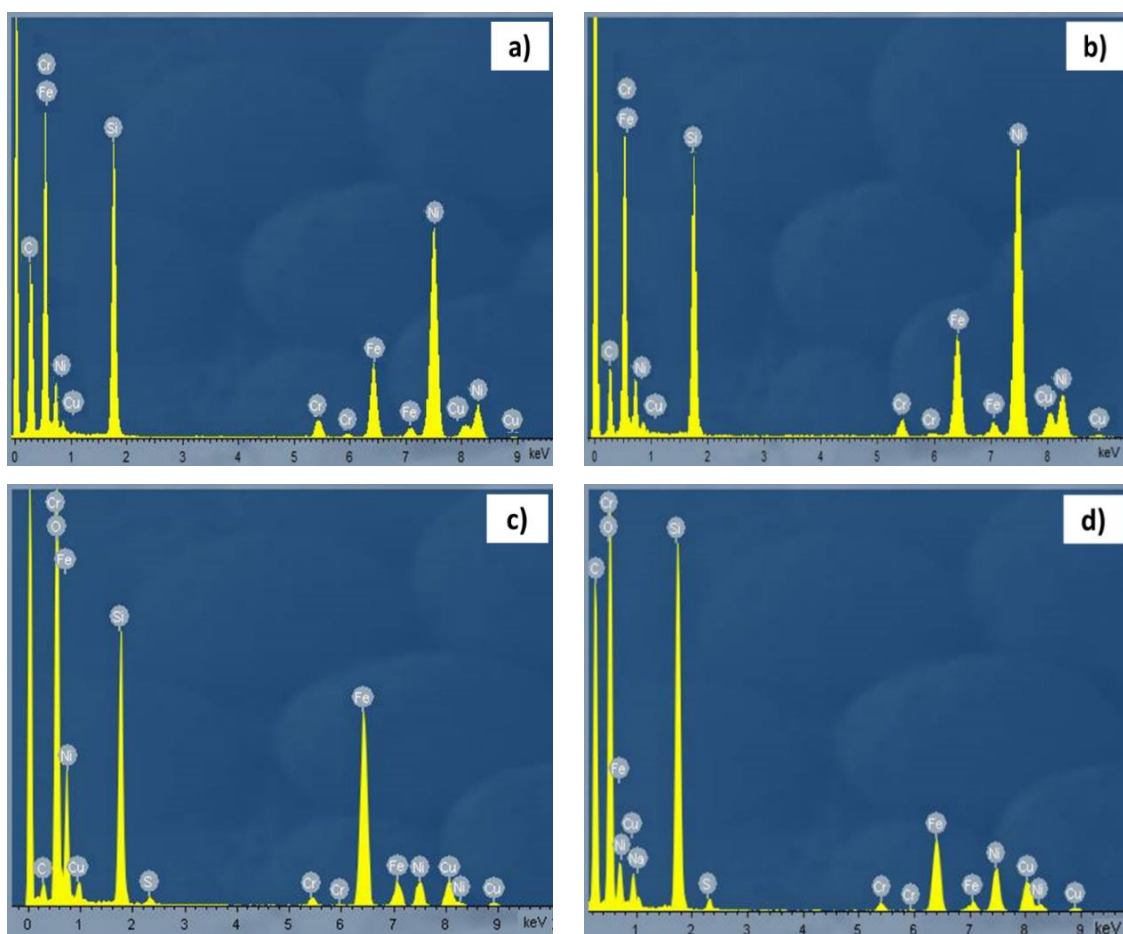


Figura 75. Espectros EDS de muestras: CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/S3 (a), CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/S6 (b), CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/S18 (c) y HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/S3 (d).

En estos espectros EDS se observan diferentes señales, las correspondientes al cromo, carbono y níquel son propias de la rejilla utilizada como portamuestras. El resto de señales provienen de los nanocompuestos. Y así, en todos los casos, se pone de manifiesto la presencia del hierro que conforma el núcleo magnético y el silicio

constitutivo de los recubrimientos. Se observa también la señal correspondiente al cobre retenido en la superficie de los nanocomposites al sumergirlos en la disolución sulfato cúprico, confirmando la eficacia de la adsorción en los ensayos realizados.

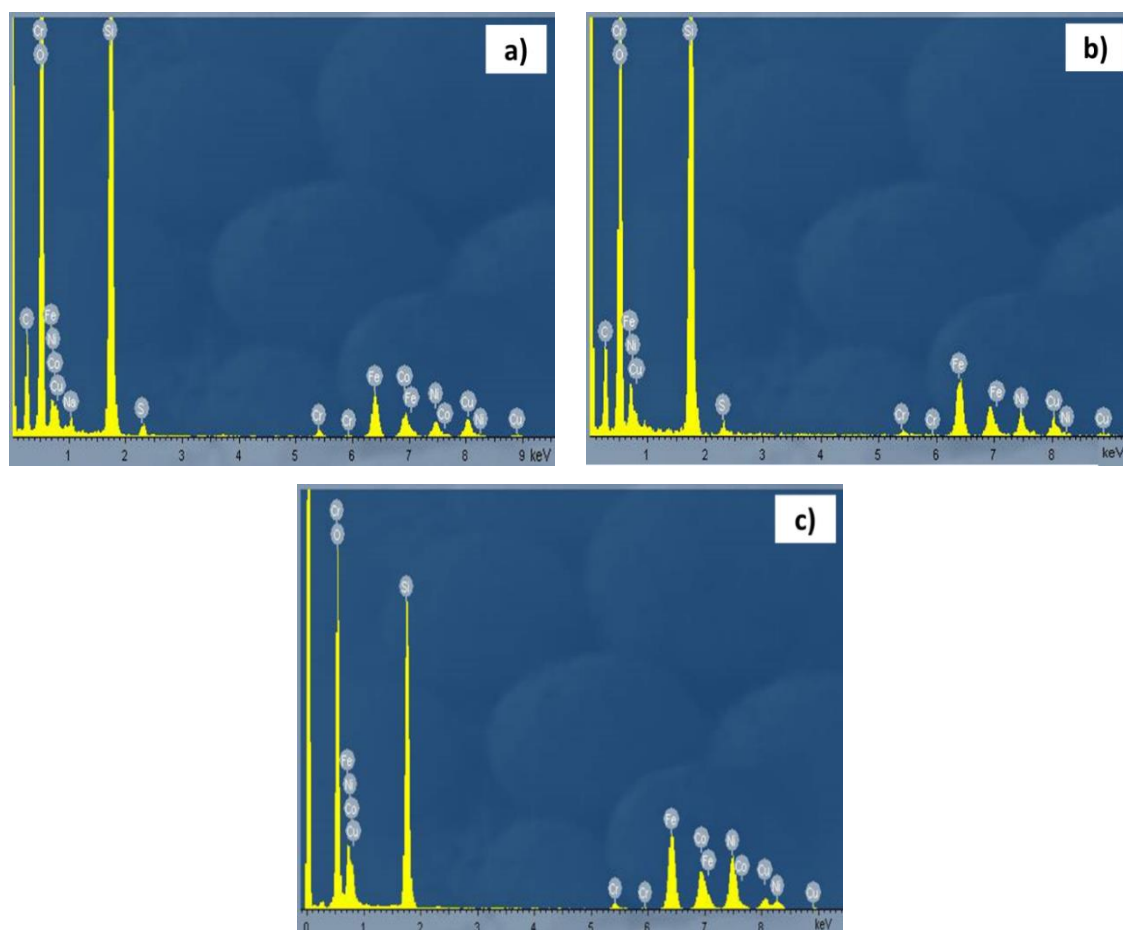


Figura 76. Espectros EDS de muestras: CP-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S3 (a), SG-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S3 (b) y HT-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S3 (c).

Estos espectros reflejan la presencia de cobalto y de hierro constitutivos de los núcleos, el silicio de los recubrimientos y el cobre retenido tras haber sumergido las muestras en la disolución de sulfato de cobre. En algunos casos, se observa una pequeña señal de azufre debido a restos de sulfatos presentes en la disolución inicial.

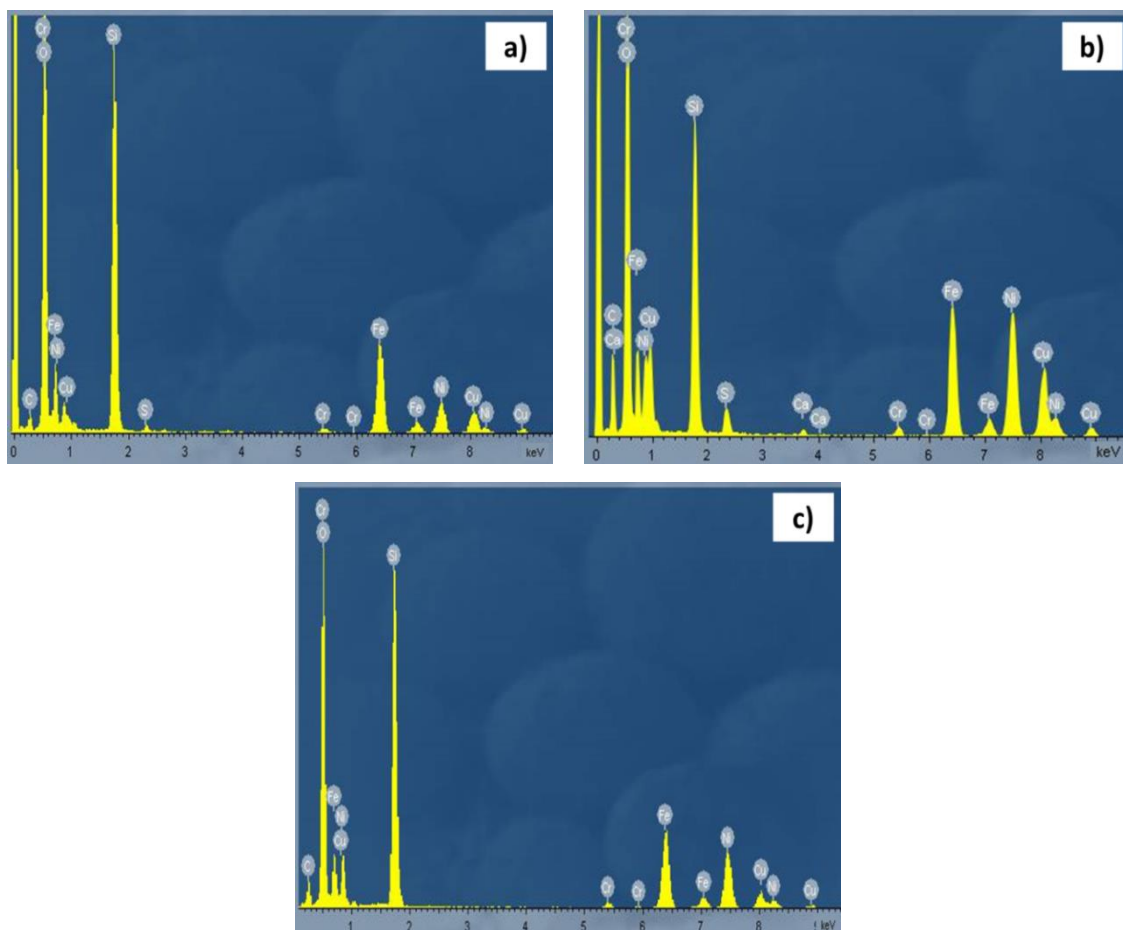


Figura 77. Espectros EDS de muestras: CP-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S3 (a), SG-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S3 (b) y HT-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S3 (c).

Los espectros EDS de la Figura 77 también evidencian la presencia del hierro de los núcleos. El níquel encontrado procede tanto de la rejilla como de los núcleos magnéticos. También se observa el silicio propio de los recubrimientos, así como el cobre adsorbido en la superficie del material.

## 5. 5. REFERENCIAS

- [1] P. S. Yoo, B. W. Lee, C. Liu, “Effects of pH Value, Reaction Time, and Filling Pressure on the Hydrothermal Synthesis of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  Nanoparticles”, *IEEE T. Magn.* **51** (2015) 2003004.
- [2] P. Scherrer, “Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen”, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, 26 (1918) 98–100.
- [3] M. E. Fleet “The Structure of Magnetite” *Acta Crystallogr. B.* **37** (1981) 917–920.
- [4] N. V. Proskurina, V. A. Cherepanov, O. S. Golynets, V. I. Voronin, “Phase equilibria and structure of solid solutions in the La–Co–Fe–O system at 1100 °C” *Inorg. Mater.* **40** (2004) 955-959.
- [5] E.W. Gorter “Saturation magnetization and crystal chemistry of ferrimagnetic oxides” *Philips Res. Rep.* **9** (1954), 295–365.
- [6] V. Petkov, P.D. Cozzoli, R. Buonsanti, R. Cingolani, R. Yang “Size, Shape, and Internal Atomic Ordering of Nanocrystals by Atomic Pair Distribution Functions: A Comparative Study of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Nanosized Spheres and Tetrapods” *J. Am. Chem. Soc.* **131**, (2009) 14264–14266.
- [7] A. Ahmed, N. Okasha, S.I. El-Dek, “Influence of Co content on the characterization and magnetic properties of magnetite” *Ceram. Inter.* **36** (2010) 1529–1533.
- [8] C.-L. Huang, E. Matijevic, “Preparation and characterization of ultra-fine iron rich nickel ferrites”, *Solid State Ionics* **84** (1996) 249–258.
- [9] K. Lu, *Nanoparticulate Materials: Synthesis, Characterization, and Processing*, John Wiley & Sons, 2012.
- [10] R. A. Young, *The Rietveld Method*, Oxford University Press, 1995.
- [11] J. Rodríguez-Carvajal, *FULLPROF: A program for Rietveld refinement and pattern matching analysis*, en *Abstract of the Satellite Meeting of the XVth Congress of*

*the International Union of Crystallography, Toulouse, France, (Université Paul Sabatier, Toulouse), 1990.*

[12] R.D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides” *Acta Crystallogr. A* **32** (1976) 751–767.

[13] S. Chikazumi, C. D. Graham, *Physics of Ferromagnetism*, OUP Oxford, 2009.

[14] Y. Masubuchi, S. Yamashita, T. Motohashi, S. Kikkawa, M. Niederberger, “Magnetite/maghemite mixture prepared in benzyl alcohol for the preparation of  $\alpha$ ’-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> with  $\alpha$ -Fe” *J. Eur. Ceram. Soc.* **31** (2011) 2471–2474.

[15] *Transformation Kinetics & Magnetism of Magnetite Nanoparticles*, ProQuest, 2008.

[16] K. Maaz, S. Karim, A. Mumtaz, S.K. Hasanain, J. Liu, J.L. Duan, “Synthesis and magnetic characterization of nickel ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation route” *J. Magn. Magn. Mater.* **321** (2009) 1838–1842.

[17] M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito, T. Yokoyama, *Nanoparticle Technology Handbook*, Elsevier, 2007.

[18] V. Pillai, D.O. Shah “Synthesis of high-coercivity cobalt ferrite particles using water-in-oil microemulsions” *J. Magn. Magn. Mater.* **163** (1996) 243–248.

[19] E.P. Wohlfarth, *Handbook of Magnetic Materials*, North-Holland Publishing Company, 1980.

[20] S. Mørup, E. Brok, C. Frandsen, “Spin Structures in Magnetic Nanoparticles” *J. Nanomater.* **2013** (2013), 720629.

[21] R. Liang, S. Yang, F. Yang, J. He, “Kinetics of Oxidation Reaction for Magnetite Pellets” *J. Iron Steel Res. Int.* **20** (2013) 16–20.

[22] I. Nedkov, T. Merodiiska, L. Slavov, R.E. Vandenberghe, Y. Kusano, J. Takada, “Surface Oxidation, Size and Shape of Nano-Sized Magnetite Obtained by Co-Precipitation” *J. Magn. Magn. Mater.* **300** (2006) 358–367.

- [23] C. Vázquez-Vázquez, M.A. Lopez-Quintela, M.C. Bujan-Nuñez, J. Rivas, “Finite size and surface effects on the magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles” *J. Nanopart. Res.* **13** (2011) 1663–1676.
- [24] M. Srivastava, S. Chaubey, A. K. Ojha, “Investigation on size dependent structural and magnetic behavior of nickel ferrite nanoparticles prepared by sol–gel and hydrothermal methods” *Mater. Chem. Phys.* **118** (2009) 174–180.
- [25] R. Safi, A. Ghasemi, R. Shoja-Razavi, E. Ghasemi, T. Sodaee, “Rietveld structure refinement, cations distribution and magnetic features of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles synthesized by co-precipitation, hydrothermal, and combustion methods” *Ceram. Int.* **42** (2016) 6375–6382.
- [26] Y. Köseoglu, F. Alan, M. Tan, R. Yilgin, M. Özürek, “Low temperature hydrothermal synthesis and characterization of Mn doped cobalt ferrite nanoparticles” *Ceram. Int.* **38** (2012) 3625–3643.
- [27] R. Malik, S. Annapoorni, S. Lamba, V. R. Reddy, A. Gupta, P. Sharma, A. Inoue “Mössbauer and magnetic studies in nickel ferrite nanoparticles: Effect of size distribution” *J. Magn. Magn. Mater.* **322** (2010) 3742–3747.
- [28] T. Hosono, H. Takahashi, A. Fujita, R. Justin Joseyphus, K. Tohji, B. Jeyadevan “Synthesis of magnetite nanoparticles for AC magnetic heating” *J. Magn. Magn. Mater.* **321** (2009) 3019–3023.
- [29] R. Galindo, N. Menendez, P. Crespo, V. Velasco, O. Bomati-Miguel, D. Díaz-Fernández, P. Herrasti, “Comparison of different methodologies for obtaining nickel nanoferrites” *J. Magn. Magn. Mat.* **361** (2014) 118–125.
- [30] P. Pulišová, J. Kováč, A. Voigt, P. Raschman, “Structure and magnetic properties of Co and Ni nano-ferrites prepared by a two step direct microemulsions synthesis” *J. Magn. Magn. Mater.* **341** (2013) 93–99.
- [31] B. Bittova, J. Poltírova Vejpravova, M.P. Morales, A.G. Roca, A. Mantlikova, “Relaxation phenomena in ensembles of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles” *J. Magn. Magn. Mater.* **324** (2012) 1182–1188.



- [32] Kai Zhang, T. Holloway, A.K. Pradhan, “Magnetic behavior of nanocrystalline  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ” *J. Magn. Magn. Mater.* **323** (2011) 1616–1622.
- [33] I. Sharifi, H. Shokrollahi, S. Amiri, “Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications” *J. Magn. Magn. Mater.* **324** (2012) 903–915.
- [34] L. R. Bickford, “Ferromagnetic Resonance Absorption Magnetite” *Phys. Rev.* **76** (1949) 137–138.
- [35] S. Yoon, “Temperature dependence of magnetic anisotropy constant in cobalt ferrite nanoparticles” *J. Magn. Magn. Mater.* **324** (2012) 2620–2624
- [36] L. N. Anh, T. T. Loan, N. P. Duong, S. Soontaranon, T. T. V. Nga, T. D. Hien, “Influence of Y and La substitution on particle size, structural and magnetic properties of nanosized nickel ferrite prepared by using citrate precursor method” *J. Alloy. Compd.* **647** (2015) 419–426.
- [37] M. Sajjia, M. Oubaha, M. Hasanuzzaman, A.G. Olabi. “Developments of cobalt ferrite nanoparticles prepared by the sol–gel process” *Ceram. Int.* **40** (2014) 1147–1154.
- [38] A. L. Tiano, G. C. Papaefthymiou, C. S. Lewis, J. Han, C. Zhang, Q. Li, C. Shi, A. M. Milinda Abeykoon, S. J. L. Billinge, E. Stach, J. Thomas, K. Guerrero, P. Munayco, J. Munayco, R. B. Scorzelli, P. Burnham, A. J. Viescas, S. S. Wong, “Correlating Size and Composition-Dependent Effects with Magnetic, Mössbauer, and Pair Distribution Function Measurements in a Family of Catalytically Active Ferrite Nanoparticles” *Chem. Mater.* **27** (2015) 3572–3592.
- [39] E. Pretsch, *Structure Determination of Organic Compounds*, Springer, 2013.
- [40] B. Da Conceição, M. A. S. Costa, L. C. de Santa Maria, M. R. Silva, S. H. Wang, “A study of the initiator concentration’s effect on styrene-divinylbenzene polymerization with iron particles” *Polímeros* **21** (2011) 409–415.
- [41] X. Yu, J. Wan, Y. Shan, K. Chen, X. Han, “A Facile Approach to Fabrication of Bifunctional Magnetic-Optical  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnS}$  Microspheres” *Chem. Mater.* **21** (2009) 4892–4898.
- [42] J. E. Mark, *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press Inc, 2009.

- [43] H.S. Mansur, C. M. Sadahira, A. N. Souza, A. A.P. Mansur, “FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde” *Mat. Sci. Eng. C* **28** (2008) 539–548.
- [44] M. Vadivel, R. R. Babu, M. Arivanandhan, K. Ramamurthi, Y. Hayakawa, “Role of SDS surfactant concentrations on the structural, morphological, dielectric and magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles” *RSC Advances* **5** (2015) 27060–27068.
- [45] L. Zhang, R. He, H. C. Gu, “Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles” *Appl. Surf. Sci.* **253** (2006) 2611–2617.
- [46] K. Yang, H. Peng, Y. Wen, N. Li, “Re-examination of characteristic FTIR spectrum of secondary layer in bilayer oleic acid-coated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles” *Appl. Surf. Sci.* **256** (2010) 3093–3097.
- [47] Chrissafis, K. M. Paraskevopoulos, G. Z. Papageorgiou, D. N. Bikiaris, “Thermal and dynamic mechanical behavior of bionanocomposites: Fumed silica nanoparticles dispersed in poly(vinyl pyrrolidone), chitosan, and poly(vinyl alcohol)” *J. Appl. Polym. Sci.* **110** (2008) 1739–1749.
- [48] S.-Y- Zhao, D. K. Lee, C. W. Kim, H. G. Cha, Y. H. Kim, Y. S. Kang, “Synthesis of magnetic nanoparticles of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  and their surface modification by surfactant adsorption” *Bull. Korean. Chem. Soc.* **27** (2006) 237–242.
- [49] R. Font, M. Del Rey, M. A. Garrido, “Kinetics of the combustion of olive oil. A semi-global model” *J. Anal. Appl. Pyrol.* **108** (2014) 68–77.
- [50] S. Vecchio, L. Campanella, A. Nuccilli, M. Tomassetti, “Kinetic study of thermal breakdown of triglycerides contained in extra-virgin olive oil” *J. Thermal Anal. Calorim.* **91** (2008) 51–56.
- [51] D. Eliche-Quesada, F.J. Iglesias-Godino, L. Pérez-Villarejo, F.A. Corpas-Iglesias, “Replacement of the mixing fresh water by wastewater olive oil extraction in the extrusion of ceramic bricks” *Constr. Build. Mater.* **68** (2014) 659–666.
- [52] D. Ramimoghadam, M. Z. Bin Hussein, Y. H. Taufiq-Yap, “The Effect of Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) and Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) on the

Properties of ZnO Synthesized by Hydrothermal Method” *Int. J. Mol. Sci.* **13** (2012) 13275–13293.

[53] Y. Pelovski, V. Petkova, S. Nikolov, “Study of the mechanism of the thermochemical decomposition of ferrous sulphate monohydrate” *Thermochim. Acta* **274** (1996) 273–280.

[54] R. Kurchania, S. S. Sawant, R. J. Ball, “Synthesis and Characterization of Magnetite/Polyvinyl Alcohol Core–Shell Composite Nanoparticles” *J. Am. Ceram. Soc.* **97** (2014) 3208–3215.

[55] A.G. Roca, J.F. Marco, M.P. Morales, C.J. Serna, “Effect of Nature and Particle Size on Properties of Uniform Magnetite and Maghemite Nanoparticles” *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 18577–18584.

[56] E. Murad, J.H. Johnston, *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, volume 2, ed. Plenum Press, 1984.

[57] M. Sanz, M. Oujjaa, E. Rebollar, J.F. Marco, J. de la Figuera, M. Montia, A. Bollero, J. Camarero, F. J. Pedrosa, M. García-Hernández, M. Castillejo, “Stoichiometric magnetite grown by infrared nanosecond pulsed laser deposition” *Appl. Surf. Sci.* **282** (2013) 642–651.

[58] G.J. Long, *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, Springer, 1984.

[59] K.H.J. Buschow, *Handbook of Magnetic Materials, Volume 16*, Elsevier, 2006.

[60] J. Qu, G. Liu, Y. Wang, R. Hong, “Preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-chitosan nanoparticles used for hyperthermia” *Adv. Powder Technol.* **21** (2010) 461–467.

[61] L. Khanna, N. K. Verma, “PEG/CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite: Structural, morphological, magnetic and thermal analyses” *Physica B* **427** (2013) 68–75.

[62] A. Kaushik, P. R. Solanki, A. A. Ansari, G. Sumana, S. Ahmad, B. D. Malhotra, “Iron oxide-chitosan nanobiocomposite for urea sensor” *Sensor. Actuat. B-Chem.* **138** (2009) 572–580.

- [63] A. Kaushik, P. R. Solanki, A. A. Ansari, B. D. Malhotra, S. Ahmad, “Iron oxide-chitosan hybrid nanobiocomposite based nucleic acid sensor for pyrethroid detection” *Biochem. Eng. J.* **46** (2009) 132–140.
- [64] V.S. Sawant, A.A. Bagade, S.V. Mohite, K.Y. Rajpure, “IR absorption spectroscopic study of mixed cobalt substituted lithium ferrites” *Physica B* **451** (2014) 39–42.
- [65] G. Dodi, D. Hritcu, G. Lisa, M. I. Popa “Core-shell magnetic chitosan particles functionalized by grafting: Synthesis and characterization” *Chem. Eng. J.* **203** (2012) 130–141.
- [66] V. Zamora-Mora, M. Fernández-Gutiérrez, J. San Román, G. Goya, R. Hernández, C. Mijangos, “Magnetic core-shell chitosan nanoparticles: Rheological characterization and hyperthermia application” *Carbohydr. Polym.* **102** (2014) 691–698.
- [67] F. S. Yardımcı, M. Şenel, A. Baykal, “Amperometric hydrogen peroxide biosensor based on cobalt ferrite-chitosan nanocomposite” *Mater. Sci. Eng. C* **32** (2012) 269–275.
- [68] J. Singh, A. Roychoudhury, M. Srivastava, V. Chaudhary, R. Prasanna, D. Won Lee, S. H. Lee, B. D. Malhotra “Highly Efficient Bionzyme Functionalized Biocompatible Nanostructured Nickel Ferrite-Chitosan Nanocomposite Platform for Biomedical Application” *J. Phys. Chem. C* **117** (2013) 8491–8502.
- [69] D.H. Kim, S.H. Lee, K.H. Im, K.N. Kim, K.M. Kim, I.B. Shim, M.H. Lee, Y.-K. Lee, “Surface-modified magnetite nanoparticles for hyperthermia: Preparation, characterization, and cytotoxicity studies” *Curr. Appl. Phys.* **6S1** (2006) e242–e246.
- [70] V. C. Nguyen, T. K. N. Huynh, “Reusable nanocomposite of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /chitosan-graft-poly(acrylic acid) for removal of Ni(II) from aqueous solution” *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* **5** (2014) 025007.
- [71] M.A. Macêdo, M.N.B. Silva, A.R. Cestari, E.F.S. Vieira, J.M. Sasaki, J.C. Góes, J. Albino Aguiar, “Chitosan-based ferrimagnetic membrane” *Physica B* **354** (2004) 171–173.

- [72] Y. Li, R. Yi, A. Yan, L. Deng, K. Zhou, X. Liu, “Facile synthesis and properties of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ /polypyrrole core-shell nanoparticles” *Solid State Sci.* **11** (2009) 1319–1324.
- [73] S. Mirzaee, S. Farjami Shayesteh, S. MahdaviFar, “Anisotropy investigation of cobalt ferrite nanoparticles embedded in polyvinyl alcohol matrix: A Monte Carlo study” *Polymer* **55** (2014) 3713–3719.
- [74] M. Ristica, S. Krehula, M. Reissner, M. Jean, B. Hannyoy, Svetozar Musi, “Synthesis and properties of precipitated cobalt ferrite nanoparticles” *Journal of Molecular Structure* (2016) 1–7.
- [75] M. Thongngam, D. J. McClements, “Influence of pH, Ionic Strength, and Temperature on Self-Association and Interactions of Sodium Dodecyl Sulfate in the Absence and Presence of Chitosan” *Langmuir* **21** (2005) 79–86.
- [76] H. Bao, L. Li, L. H. Gan, H. Zhang, “Interactions between Ionic Surfactants and Polysaccharides in Aqueous Solutions” *Macromolecules* **41** (2008) 9406–9412.
- [77] P. B. Shete, R.M. Patil, N.D. Thorat, A. Prasad, R.S. Ningthoujamb, S. J. Ghosha, S.H. Pawar, “Magnetic chitosan nanocomposite for hyperthermia therapy application: Preparation, characterization and in vitro experiments” *Appl. Surf. Sci.* **288** (2014) 149–157.
- [78] R. J. Hunter, *Foundations of Colloidal Science*, Vol.1, Oxford Science Publications, 1986.
- [79] W. Zhang, “Nanoparticle Aggregation: Principles and Modeling” *Adv. Exp. Med. Biol.* **811** (2014) 19–43.
- [80] C. I. Covaliu, I. Jitaru, G. Paraschiv, E. Vasile, S.-Ş. Biri, L. Diamandescu, V. Ionita, H. Iovu, “Core-shell hybrid nanomaterials based on  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  particles coated with PVP or PEG biopolymers for applications in biomedicine” *Powder Technol.* **237** (2013) 415–426.

- [81] S. Y. Park, H.-W. Ahn, J. W. Chung, S.-Y. Kwak, “Magnetic core-hydrophilic shell nanosphere as stability-enhanced draw solute for forward osmosis (FO) application” *Desalination* **397** (2016) 22–29.
- [82] G. Baldi, D. Bonacchi, C. Innocenti, G. Lorenzi, C. Sangregorio. “Cobalt ferrite nanoparticles: The control of the particle size and surface state and their effects on magnetic properties” *J. Magn. Magn. Mater.* **311** (2007) 10–16.
- [83] M. D. Shultz, S. Calvin, P. P. Fatouros, S. A. Morrison, E. E. Carpenter “Enhanced ferrite nanoparticles as MRI contrast agents” *J. Magn. Magn. Mater.* **311** (2007) 464–468.
- [84] R. De Palma, S. Peeters, M. J. Van Bael, H. Van den Rul, K. Bonroy, W. Laureyn, J. Mullens, G. Borghs, G. Maes, “Silane Ligand Exchange to Make Hydrophobic Superparamagnetic Nanoparticles Water-Dispersible” *Chem. Mater.* **19** (2007) 1821–1831.
- [85] E. Cheraghipour, A.M. Tamaddon, S. Javadpour, I.J. Bruce, “PEG conjugated citrate-capped magnetite nanoparticles for biomedical applications” *J. Magn. Magn. Mater.* **328** (2013) 91–95.
- [86] M. Olukman, O. Sanlı, E. Kondolot Solak, “Synthesis of magnetite in poly(vinyl alcohol) matrix and its use in separation of acetone/water mixtures via pervaporation, vapor permeation with and without temperature difference methods” *Vacuum* **120** (2015) 107–115.
- [87] S. Rana, A. Gallo, R.S. Srivastava, R.D.K. Misra “On the suitability of nanocrystalline ferrites as a magnetic carrier for drug delivery: Functionalization, conjugation and drug release kinetics” *Acta Biomater.* **3** (2007) 233–242.
- [88] C. Alborno, E. E. Sileo, S. E. Jacobo, “Magnetic polymers of maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) and polyvinyl alcohol” *Physica B* **354** (2004) 149–153.
- [89] R. Abu-Much, U. Meridor, A. Frydman, A. Gedanken, “Formation of a Three-Dimensional Microstructure of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Poly(vinyl alcohol) Composite by Evaporating the Hydrosol under a Magnetic Field” *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 8194–8203.

- [90] S. Wang, C. Wang, B. Zhang, Z. Sun, Z. Li, X. Jiang, X. Bai, "Preparation of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /PVA nanofibers via combining in-situ composite with electrospinning" *Mater. Lett.* **64** (2010) 9–11.
- [91] S. Sindhu, S. Jegadesan, A. Parthiban, S. Valiyaveetil, "Synthesis and characterization of ferrite nanocomposite spheres from hydroxylated polymers" *J. Magn. Magn. Mater.* **296** (2006) 104–113.
- [92] S. Rashidi, A. Ataie, "Structural and magnetic characteristics of PVA/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nano-composites prepared via mechanical alloying method" *Mater. Res. Bull.* **80** (2016) 321–328.
- [93] L. G. Bach, R. Islam, Y. T. Jeong, Y. S. Galb, K. T. Lim, "Synthesis and characterization of chemically anchored adenosine with PHEMA grafted gold nanoparticles" *Appl. Surf. Sci.* **258** (2012) 2816–2822.
- [94] H. Sadegh, R. Shahryari-ghoshekandi, I. Tyagi, S. Agarwal, V. K. Gupta, "Kinetic and thermodynamic studies for alizarin removal from liquid phase using poly-2-hydroxyethyl methacrylate (PHEMA)" *J. Mol. Liq.* **207** (2015) 21–27.
- [95] D. Horák, J. Boháček, M. Subrt, "Magnetic Poly(2-hydroxyethyl methacrylate-co-ethylene dimethacrylate) Microspheres by Dispersion Polymerization" *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **38** (2000) 1161–1171.
- [96] H. Basti, L. Ben Tahar, L.S. Smiri, F. Herbst, S. Nowak, C. Mangeney, S. Ammar, "Surface modification of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles by grafting from poly-(hydroxyethylmethacrylate) and poly-(methacrylic acid): Qualitative and quantitative analysis of the polymeric coating" *Colloid. Surface. A* **490** (2016) 222–231.
- [97] S. T. Tan, J. H. Wendorff, C. Pietzonka, Z. H. Jia, G. Q. Wang, "Biocompatible and Biodegradable Polymer Nanofibers Displaying Superparamagnetic Properties" *Chem. Phys. Chem.* **6** (2005) 1461–1465.
- [98] Q. Chang, L. Zhu, C. Yu, H. Tang, "Synthesis and properties of magnetic and luminescent  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /SiO<sub>2</sub>/Dye/SiO<sub>2</sub> nanoparticles" *J. Lumin* **128** (2008) 1890–1895.

- [99] A.M Donia, A.A Atia, W.A Al-amrani, A.M El-Nahas, "Effect of structural properties of acid dyes on their adsorption behaviour from aqueous solutions by amine modified silica" *J Hazard Mater.* **161** (2009) 1544–1550.
- [100] D. C. Culita, C. Maria Simonescu, R. E. Patescu, M. Dragne, N. Stanica, O. Oprea, "o-Vanillin functionalized mesoporous silica-coated magnetitenanoparticles for efficient removal of Pb(II) from water" *J. Solid State Chem.* **238** (2016) 311–320.
- [101] J. Isaad, A. El Achari, "BODIPY modified silica coated magnetite nanoparticles as fluorescent hybrid material for Cu (II) detection in aqueous médium" *Dyes Pigments* **99** (2013) 878–886.
- [102] B. Y. Song, Y. Eom, T. G. Lee, "Removal and recovery of mercury from aqueous solution using magnetic silicananocomposites" *Appl. Surf. Sci.* **257** (2011) 4754–4759.
- [103] K. Nadeem, H. Krenn, W. Sarwar, M. Mumtaz "Comparison of surface effects in SiO<sub>2</sub> coated and uncoated nickel ferrite nanoparticles" *Appl. Surf. Sci.* **288** (2014) 677–681.
- [104] O. Hakami, Y. Zhang, C. J. Banks, "Thiol-functionalised mesoporous silica-coated magnetite nanoparticles for high efficiency removal and recovery of Hg from water" *Water Res.* **46** (2012) 3913–3922.
- [105] J. Chen-hui, L. Jun-jie, H. Chang-jun, H. Dan-qun, Y. Mei, Z. Liang, "Mesoporous hollow silica shells modified with functional diamine groups show high-performance absorption capacity and selective colorimetric response to copper ions in aqueous solutions" *Sensor. Actuat. B - Chem.* **240** (2017) 718–725.
- [106] L. I. Abd Ali, W. A. W. Ibrahim, A. Sulaiman, M. A. Kamboha, M. M. Sanagi, "New chrysin-functionalized silica-core shell magnetic nanoparticles for the magnetic solid phase extraction of copper ions from water samples" *Talanta* **148** (2016) 191–199.
- [107] D. V. Quang, J. K. Kim, P. B. Sarawade, D. H. Tuan, H. T. Kim, "Preparation of amino-functionalized silica for copper removal from an aqueous solution" *J. Ind. Eng. Chem.* **18** (2012) 83–87.





# **CAPÍTULO 6.**

## **CONCLUSIONES**



## 6. CONCLUSIONES

La investigación desarrollada y que se recoge en la presente tesis ha permitido extraer las conclusiones que se describen a continuación.

- ⊙ Se sintetizaron muestras puras de composición  $MFe_2O_4$  con  $M = Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  o  $Ni^{2+}$  por empleo de tres métodos de síntesis diferentes (coprecipitación, sol-gel y síntesis hidrotermal) con el fin de usarlas como núcleos de nanocomposites magnéticos. También se prepararon muestras de la misma composición por coprecipitación, pero con variación del surfactante adicionado al medio de reacción.
- ⊙ Los datos de DRX de las muestras  $MFe_2O_4$  revelan reflexiones que se indexan en una simetría cúbica de grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  con  $Z = 8$  y que se corresponden con las de una estructura tipo espinela inversa. Se observan también ligeras variaciones en la intensidad de los máximos de difracción y en los parámetros de celda y distancias de enlace determinadas que están relacionadas con el método de síntesis empleado en su preparación y con el catión  $M$  presente en la composición  $MFe_2O_4$ .
- ⊙ Los refinamientos Rietveld de los datos de DRX de muestras del óxido  $Fe_3O_4$  han permitido cuantificar la proporción de fase maghemita ( $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ ) coexistente y el incremento de dicha proporción al exponer una muestra al aire durante un largo periodo de tiempo.
- ⊙ En todas las muestras  $MFe_2O_4$ , el estudio morfológico llevado a cabo por TEM ha mostrado que se encuentran conformadas por nanopartículas, siendo de menor tamaño las de muestras sintetizadas vía hidrotermal.
- ⊙ En muestras  $Fe_3O_4$  preparadas por coprecipitación, el tamaño de partícula se ha visto afectado por los diferentes surfactantes adicionados. Las nanopartículas más grandes se encuentran al añadir el ácido oleico como surfactante. El uso de aceites comerciales como surfactante origina partículas algo más pequeñas, mientras que el alcohol polivinílico (PVA) propicia la obtención de las partículas más pequeñas.
- ⊙ Los estudios de espectroscopía Mössbauer realizados en muestras de  $Fe_3O_4$ , revelan un mayor porcentaje de la fase magnetita en la muestra obtenida por adición de ácido oleico como surfactante. La adición al medio de dodecilsulfato de sodio (SDS) incrementa el porcentaje de la fase maghemita. La adición de

aceites conduce a resultados semejantes al del ácido oleico, obteniéndose muestras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  no estequiométricas, en las que coexisten las fases magnetita y maghemita.

- ⊙ Para las muestras  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ , las medidas de la variación de la magnetización en función del campo aplicado revelan un comportamiento magnético diferente en función del catión M involucrado en la composición. Las de hierro y níquel muestran un comportamiento prácticamente superparamagnético, mientras que las de cobalto se comportan como materiales ferrimagnéticos. Además, en función del método empleado en la síntesis, se encuentran los valores de campo coercitivo más elevados en las muestras obtenidas por el método sol-gel. Estos resultados son corroborados por la variación mostrada por las curvas FC/ZFC, que evidencia mayores temperaturas de bloqueo para las muestras de ferrita cobalto y también para las de magnetita y de ferrita de níquel sintetizadas por sol-gel.
- ⊙ Se han obtenido nanocomposites  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ -quitosano por recubrimiento de los núcleos previamente sintetizados. Los recubrimientos más eficaces y homogéneos se han encontrado en los núcleos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y en los de muestras sintetizadas por coprecipitación.
- ⊙ El incremento de glutaraldehído adicionado para favorecer la formación de nanocomposites  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ -quitosano propicia el crecimiento del espesor del recubrimiento. Este mismo fenómeno se observa, aunque de manera más moderada, con el incremento del tiempo de la reacción del núcleo  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  con quitosano. Cuando esto último sucede, las partículas recubiertas tienden a colapsar para finalmente llegar a formar agregados.
- ⊙ El recubrimiento de los núcleos  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  con quitosano propicia una reducción de la magnetización a la saturación de los nanocomposites con base al carácter no magnético del polímero. Esta reducción se encuentra directamente ligada a la cantidad de materia orgánica presente en el composite.
- ⊙ En los núcleos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  que se sintetizaron por coprecipitación con la posterior adición de diferentes surfactantes, se encuentra que el surfactante empleado afecta al recubrimiento y que el único recubrimiento homogéneo se consigue en la muestra que contiene ácido oleico.

- ⊙ La funcionalización de los núcleos con polietilenglicol (PEG) ha generado estructuras *core-shell* que muestran un recubrimiento homogéneo en los núcleos de magnetita y de ferrita de níquel y una dispersión de nanopartículas en la matriz polimérica en el nanocomposite de ferrita de cobalto. Además, bajas reducciones en el valor de la magnetización a la saturación se encuentran en todos los casos.
- ⊙ El recubrimiento de los núcleos magnéticos con alcohol polivinílico (PVA) origina nanocomposites constituidos por una dispersión de las nanopartículas en el polímero. En todos los casos, el elevado porcentaje de materia orgánica presente en los nanocomposites conduce a grandes reducciones en la magnetización a la saturación.
- ⊙ El recubrimiento de los núcleos magnéticos con poli(metacrilato de 2-hidroxietilo) (PHEMA) conduce al aislamiento de una dispersión de nanopartículas en una matriz globular de polímero. Para estos nanocomposites, al igual que en los recubiertos con PVA, las reducciones en la magnetización a la saturación son elevadas.
- ⊙ Como bien indican los espectros IR y evidencian las imágenes de TEM, el recubrimiento de los núcleos magnéticos con sílice ha sido satisfactorio. Las imágenes de TEM han evidenciado que el grosor de la coraza de sílice se incrementa con el tiempo de reacción y que este incremento lleva asociada una mayor reducción la magnetización a la saturación.
- ⊙ Se ha conseguido la funcionalización de la superficie de los nanocomposites de sílice con APTES y, de igual manera, la funcionalización con APTES produce una pérdida de la magnetización a la saturación con respecto a la de los nanocomposites de sílice.
- ⊙ Se han conseguido mayores grosores del recubrimiento en los nanocomposites  $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$  en relación a los logrados en nanocomposites  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ -corteza polimérica.

- ⊙ La espectroscopia UV-Vis ha confirmado la utilidad de los nanocomposites de sílice con APTES como membranas de adsorción de cobre. Se han encontrado valores elevados de adsorción, superiores a los encontrados en la bibliografía. Las muestras CP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AO-S18N y HT-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S3N son las idóneas, considerando su enorme capacidad de adsorción, superior a los 200 mg de cobre adsorbido por g de muestra. Los análisis por XEDS han corroborado la presencia de cobre en todas las membranas adsorbentes.